ZÄHLUNG UND MESSUNG DER KOMPLEXEN MOLEKÜLE EINIGER DÄMPFE NACH EINER NEUEN KONDENSATIONSTHEORIE

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

L. ANDRÉN

UPPSALA 1918
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI A.-B.

ZÄHLUNG UND MESSUNG DER KOMPLEXEN MOLEKÜLE EINIGER DÄMPFE NACH EINER NEUEN KONDENSATIONSTHEORIE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

MIT GENEHMIGUNG

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION
DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
ZU UPSALA

ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

L. ANDRÉN
FIL. LIC. GBG.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 18. MAJ 1918 UM 10 UHR VORMITTAGS
IM HÖRSAALE DES PHYSIKALISCHEN INSTITUTS STATTFINDEN

R. U.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UPPSALA 1918
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523708_0007

Einleitung.

Bisherige Theorie und Ergebnisse. — Die Probleme der Dampfkondensation in Nebel- oder Tröpfchenform sind vielfach theoretisch und experimentell behandelt worden, seit die alten Untersuchungen von Coulier,[1] Kiessling,[2] Aitken,[3] Helmholtz[4] die Bedeutung vorhandener Partikelchen als Kondensationskerne gezeigt hatten. Die bekannte Formel von W. Thomson[5] zeigte zuerst eine Abhängigkeit der Dampfspannung vom Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche. Wenn keine Kerne vorhanden sind, soll danach nur bei unendlich grosser Übersättigung ein Tröpfchen sich bilden können. Ist Kondensation im Volumen zu beobachten, so schliesst man, dass Kondensationskerne vorhanden sind und berechnet deren Radius aus der Formel, wenn die zur Kondensation erforderliche Übersättigung bekannt ist. Für den Fall kontinuierlich auf der Tröpfchenoberfläche verteilter Ladung ist diese Formel später von den Herren Warburg[6] und Thomson[7] durch ein den Einfluss der Ladung auf die Übersättigung berücksichtigendes Glied ergänzt worden. Indes trifft, wie

[1] Coulier, Journ. de Pharm. et de Chim. **22**, p. 165. 1875.

[2] J. Kiessling, Hamb. Abh. d. Naturw. **8**, 1884; Gött. Nachr., p. 122 u. 226. 1884.

[3] J. Aitken, Trans. Roy. Soc. Edinb. **30**, p. 337. 1881; **35**, p. 1. 1890; Proc. Roy. Soc. Lond. **51**, p. 408. 1892.

[4] R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**, p. 509. 1886; **32**, p. 1. 1887.

[5] W. Thomson, Phil. Mag. **4**, p. 448. 1871.

[6] E. Warburg, Ann. d. Phys. u. Chem. **28**, p. 394. 1886.

[7] J. J. Thomson: »Anwendungen der Dynamik auf Chemie und Physik», p. 193.

später von Hrn. Lenard gezeigt worden ist, ein solcher Einfluss für die bei Expansionsversuchen in Betracht kommenden Nebeltröpfchen nicht zu, sodass diese Ergänzung der ursprünglichen Formel für solche Versuche ohne wesentliche Bedeutung bleiben muss.

Die wesentlichste Aussage dieser theoretischen Angaben besteht darin, dass sie einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Grösse der Kondensationskerne und der für Dampfkondensation auf ihnen erforderlichen Übersättigung festlegen, so dass aus ihnen — die Richtigkeit dieser Aussage vorausgesetzt — umgekehrt aus beobachtbaren Werten der Übersättigung auf die Grösse der in Betracht kommenden Kerne geschlossen werden kann. Dies ist auch tatsächlich die theoretische Grundlage für alle bisherigen Untersuchungen über Kondensationskerne gewesen.

Aus den experimentellen Untersuchungen der oben bereits genannten Forscher und später besonders Hrn. Wilsons[1] ging hervor, dass für jedes Gas-Dampfgemisch zwei charakteristische Grössen der Expansion oder der dabei entstandenen Übersättigung beobachtbar seien, die als »Tröpfchengrenze» bzw. »Nebelgrenze» bezeichnet werden.[2] Bei kleineren Übersättigungen als derjenigen der Tröpfchengrenze tritt keine Kondensation ein, und bei grösseren als dieser eine ziemlich spärliche von einzelnen Tröpfchen, bis die Übersättigung den Wert der Nebelgrenze erreicht hat. Hier erscheint die Kondensation in Form eines feinen Nebels von vielen sehr kleinen Tröpfchen. Diese zwei Grenzen findet Hr. Wilson bei der Expansion 1,25 und 1,38 oder der Übersättigung 4,2 und 8 für Wasserdampf in Luft. Entsprechende Grenzen für andere

[1] C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Lond, **189**, p. 298. 1897.

[2] Wir haben die an sich höchst wertvolle Methode des Dampfstrahles hier nicht weiter berücksichtigt, da sie nicht imstande ist, derartige quantitative Feststellungen zu machen. Diese Methode ist vor allem ein bequemes Mittel, um gröbere Kondensationskerne nachzuweisen; für kleinere Kerne (Radius $< 10 \cdot 10^{-8}$ cm; vgl. P. Lenard und C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. **16**, p. 7. 1911; **24**, p. 36. 1911), die hier in erster Linie in Betracht kommen, versagt sie.

Dämpfe in Luft sind von den Herren Przibram,[1] Donnan[2] und Laby[3] festgestellt worden.[4]

Die Beobachtungen haben ausserdem gezeigt, dass Leitfähigkeitserzeugung in einem Gase reichlichere Kondensation im Gebiet der Tröpfchengrenze herbeiführt, die durch Anlegen elektrischer Felder im Expansionsraum wieder reduziert werden kann, woraus zu schliessen war, dass auch die Elektrizitätsträger als Kerne der Tröpfchenkondensation in Betracht kommen.[5] Dass im besonderen bei der sogen. spontanen Kernbildung in kernfrei filtrierter Luft es die spärlich stets neu sich bildenden Träger der durchdringenden Erdstrahlung sind, die die Tröpfchenkondensation bewirken, stimmt ebenfalls damit überein, dass auch hier die Tröpfchengrenze durch ein elektrisches Feld nach grösseren Expansionen hin verschoben werden kann. Die Beobachtungen zeigten weiter, dass die positiv und die negativ geladenen Träger sich bei den Kondensationsvorgängen verschieden verhalten. Die bisherigen Angaben hierüber sind die folgenden: Während nach Hrn. Wilson für Wasserdampf in Luft bei 4,2-facher Übersättigung nur die negativen Träger anfangen kondensierend zu wirken, kommen erst bei ca. 6-facher Übersättigung die positiven in Betracht. Aus den Expansionswerten von Hrn. Przibram berechnet man die entsprechende Übersättigung zu 4,6 für die negativen und ca. 6 für die positiven Träger. Die von Hrn. Donnan beobachteten Expansionen ergeben für die negativen Träger den hohen Wert der Übersättigung von ca. 5,2.

[1] K. Przibram, Adolf Lieben-Festschrift 1906; Sitzungsber. d. Wiener Akad. **115,** p. 33. 1906.

[2] F, G. Donnan, Phil. Mag. **3,** p. 305. 1902.

[3] C. Laby, Phil. Trans. Lond. **208.** 1908.

[4] Vgl. auch C. Barus, Carnegie-Institut **62.** 1912; Ann. d. Phys. **24,** p. 236. 1907.

[5] Es sei besonders erwähnt, dass die noch heute viel verbreitete, weitergehende Anschauung, dass als Nebelkerne überhaupt nur, oder in den meisten Fällen, z. B. auch im Dampfstrahl, nur die Elektrizitätsträger in Betracht kämen (»Ionenkondensation»), nicht zutreffend ist. Man sehe die eingehende Kritik dieser Anschauung in Teil III, Abschn. 6, der »Probleme komplexer Moleküle», P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. **29,** p. 62 f. 1914.

Es erscheinen demnach, wenn man nach der W. Thomsonschen Theorie rechnet, die negativ und die positiv geladenen Kerne (Träger) von verschiedener Maximalgrösse. Ob die Träger aus Molekülen der benutzten Gase oder der Dämpfe gebildet sind, haben diese Versuche nicht entschieden.

Ebensowenig verbinden die bisherigen Beobachter mit ihren Resultaten deutliche Vorstellungen bezüglich der Natur der neben den Elektrizitätsträgern durch ihre Versuche festgestellten unelektrischen Kerne. Was die Grösse dieser Kerne betrifft, so fand sich diese im allgemeinen — vollkommene Staubfreiheit des Gases vorausgesetzt — etwas kleiner als diejenige der Elektrizitätsträger, während in gewissen Fällen — z. B. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht — relativ grosse Nebelkerne auftraten, welche die Kondensationsgrenze in von den Versuchsverhältnissen stark beeinflusstem Masse herabsetzten.

Diese *grossen Kerne* sind nach neuen Untersuchungen der Herren Lenard und Ramsauer[1] als chemische Reaktionsprodukte gewisser in den Versuchsgasen ohne besondere Reinigung (Kältereinigung) stets vorhandener Dämpfe bzw. Gase anzusehen, erzeugt durch vorhandene Strahlungen. Zu den in dieser Beziehung wirksamen Strahlungen gehört das zuerst daraufhin untersuchte ultraviolette Licht. Aber auch Kathodenstrahlen, deren Ozonbildung zuerst durch Hrn. Lenard[2] nachgewiesen wurde, ergeben solche Reaktionsprodukte und dementsprechend in dämpfehaltigen Gasen auch relativ grosse Elektrizitätsträger, wie von den Herren Becker und Baerwald[3] beobachtet worden ist. Da die Röntgenstrahlen nach neuerer Kenntnis als äusserst kurzwellige Ätherstrahlung zu betrachten sind, so ist auch bei diesen Ozonbildung und damit Kernbildung zu erwarten. Die Strahlung radioaktiver Stoffe (β- und γ-Strahlen) lassen das gleiche erwarten. Das

[1] P. Lenard u. C. Ramsauer: »Über die Wirkung sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase», Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 5 Teile. Vgl. besonders **31** u. **32.** 1910; **16** u. **24.** 1911, auch die historische Zusammenstellung **31,** p. 3 u. f. 1910.

[2] P. Lenard, Ann. d. Phys. **51,** p. 232. 1894.

[3] A. Becker u. H. Baerwald, Sitzungsber. d. Heidelb. Akak. **4.** 1909.

Auftreten grosser Kerne bei intensiver Röntgenbestrahlung in den Versuchen von Richarz,[1] Wilson[2] und Barus[3] wird hierdurch ohne weiteres verständlich. Hr. Wilson glaubte das Auftreten der niedrigeren Kondensationsgrenze in diesem Fall noch durch einen Mangel seines Apparates erklären und die beobachteten Expansionswerte dementsprechend korrigieren zu müssen. Als weitere Bestätigung dieser Beobachtungen sind neuerdings mitgeteilte Versuche von Hrn. Strieder zu betrachten, der aber die ältere Literatur zum Teil übergeht und die Auffassung zu vertreten scheint, dass seine Versuche erste Beobachtungen dieser Art darstellten.[4]

Bezüglich der Natur der oben genannten *kleinen unelektrischen Kerne* bleibt zunächst die Vermutung, dass sie Dampf- bzw. Gasmolekülkomplexe sind, wenn man nicht annehmen wollte, dass es sich auch hierbei um Nebelkerne der obigen Art handeln könnte, deren Grösse, wie bekannt, mit abnehmender Intensität der Bestrahlung sinkt. Dass die erstere Annahme die grössere Wahrscheinlichkeit hat, ist zuerst von Hrn. Lenard überzeugend begründet worden, und die gegenwärtige Arbeit liefert hierfür direkte experimentelle Beweise.

Es wären also, zusammenfassend, vier Stufen verschiedener Übersättigungen als festgelegt zu betrachten, von denen jede eine gewisse Kernart repräsentieren würde. Die erste, nach früher Erwähntem stark mit den speziellen Versuchsbedingungen variable Stufe würde den festen oder flüssigen fein verteilten chemischen Reaktionsprodukten fremder Stoffe zugehören. Die drei anderen, 4,2-, 6- und 8-fache Übersättigung bei Wasserdampf, würden sich nach dem bisher Bekannten auf die negativ geladenen, die positiv geladenen und die elektrisch neutralen Dampfmolekülkomplexe beziehen; sie können ebenfalls, wie erwähnt, gewissen Wertschwankungen unterliegen.

[1] F. Richarz, Ann. d. Phys. **59**, p. 592. 1896.

[2] C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Lond. **193**, p. 292. 1900.

[3] C. Barus, Carnegie-Institut **40**. 1906; vgl. insbesondere Tabelle, p. 43.

[4] F. Strieder, Ann. d. Phys. **46**, p. 987. 1915.

Dies sind die experimentellen Ergebnisse, von welchen wir ausgehen und zu welchen wir im vorliegenden wesentliche Verfeinerungen hinzufügen werden.

Neue Theorie. — In letzter Zeit hat Hr. Lenard die Dampfkondensationsvorgänge theoretisch-kritisch geprüft und eine verfeinerte Theorie gegeben, die eine gegen früher wesentlich veränderte Auffassung der Kondensationsvorgänge zeigt.[1]

Die neue Theorie geht von ganz anderen Grundlagen aus als die bisher gebräuchliche, und eine Folge davon ist, dass sie den eigentümlichen, durch W. Thomsons Gleichung nicht dargestellten, aber durch die Erfahrung geforderten Lauf der Gleichgewichtsdampfspannung als Funktion der Tröpfchengrösse (Maximum der Gleichgewichtsdampfspannung bei gewisser Tröpfchengrösse, massgebend für die volle Kondensation) von ganz anderen Bestimmungsstücken abhängig zeigt als die bisherige Theorie (J. J. Thomson), welche zwar zu einem ähnlichen Funktionslauf gelangt, der aber bei der zugrunde gelegten unzutreffenden Vorstellung vom überwiegenden Einfluss elektrischer Ladungen nur gewissermassen zufällig und dementsprechend auch nur qualitativ mit der Erfahrung übereinstimmt. Auch die neue Theorie ergänzt W. Thomsons Gleichung durch ein negatives Glied, welches jedoch, der bisherigen Theorie gegenüber, von gänzlich veränderter Beschaffenheit ist. Es erscheint jetzt als wesentliches Bestimmungsstück an Stelle der elektrischen Ladung die räumliche Abmessung (der Radius) der Kondensationskerne. Eine wesentliche Rolle in der neuen Theorie spielt auch die bisher nur als mehr oder weniger nebensächlich angesehene Abhängigkeit der Oberflächenspannung α vom Tropfenradius, wozu noch eine besondere, durch die bisherige Einsicht überhaupt nicht geforderte und daher in den bisherigen Theorien auch gar nicht berücksichtigte Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Kerngrösse kommt. Man sieht hieraus, dass die Kerngrösse in der neuen Theorie — ganz im Gegensatz zur bisherigen — eine sehr wesentliche

[1] P. Lenard: »Probleme komplexer Moleküle». Teil III. Sitzungsber. d. Heildelb. Akad. **29.** 1914.

Rolle spielt, und zwar von vornherein,[1] was aber auch ganz der Grundtatsache entspricht, dass die Nebelbildung (Dampfkondensation im Gasvolumen) ohne das Vorhandensein von Kernen (komplexen Molekülen) überhaupt nicht stattfindet, indem sie in diesem Falle durch blosse Wandkondensation ersetzt wird.

Als eine Folge der erwähnten doppelten Abhängigkeit der Oberflächenspannung sei sogleich der Schluss hervorgehoben, welchen wir im vorliegenden eingehend entwickeln, dass die zu berechnenden Tropfenradien nicht mehr in allen Fällen als eindeutige Funktion der Übersättigung anzusehen sind, und dass infolgedessen die beobachtbaren Übersättigungen überhaupt nicht ohne weiteres ein Bild von der wirklichen Verteilung der vorhandenen Kerngrössen geben können, sondern dass dieses Bild erst durch eine besondere, im vorliegenden entwickelte Rechnungsweise aus den Beobachtungsdaten erhältlich ist. Ausserdem ist bemerkenswert, dass es stets eine bestimmte — und zwar aus der Theorie vorausberechenbare — Übersättigung gibt, welche zur Kondensation auf sämtlichen Kernen aller Grössen führt und welche daher zur Abfangung aller diesen Kerngrössen genügt, ohne dass die Beimischung kleinster Kerne dabei ein Hindernis bilden könnte.

Absicht und allgemeiner Gang der Untersuchung. — Entsprechend den gänzlich veränderten Gesichtspunkten, unter welchen die Vorgänge der Dampfkondensation auf Grund der neuen Theorie erscheinen, ergibt sich auch die Möglichkeit neuer Einblicke in diese Vorgänge mit Hilfe geeigneter, von der Theorie geleiteter Beobachtungen. Die Durchführung solcher Beobachtungen und ihre eingehende Verwertung war das Ziel der gegenwärtigen Arbeit. Es handelte sich dabei

[1] In den »Problemen komplexer Moleküle» (l. c.) ist gezeigt, dass die den Kernen in der neuen Kondensationstheorie zugewiesene Rolle eng zusammenhängt mit einer grossen Menge von Tatsachen ganz anderer Art, dass sie also keineswegs etwa zur verbesserten Lösung des Nebelbildungsproblems besonders eingeführt ist, sondern dass sie durch weit allgemeinere Erfahrung gefordert wird.

im Grunde um Expansionsbeobachtungen von prinzipiell der gleichen Art, wie sie in der Literatur schon in grosser Zahl sich vorfinden, nur dass die Beobachtungen wesentlich zu verfeinern und weit sorgfältiger, als es bisher geschehen war, von Fehlerquellen und schlecht definierten Einflüssen zu befreien waren, um die Theorie einwandfrei darauf anwenden und auch, wo sich Gelegenheit bot, einer Prüfung unterziehen zu können.

Es wird im vorliegenden der Zusammenhang zwischen Übersättigung und Anzahl der gebildeten Nebeltröpfchen für ein möglichst weites Expansionsbereich für mehrere Gase und Flüssigkeiten systematisch festgelegt. Als Gase werden Luft, Kohlensäure und Wasserstoff, als Flüssigkeiten Wasser, Äthylalkohol, Benzol, Methylalkohol und *n*-Propylalkohol benutzt.

Besonderer Wert wurde auf die Unterscheidung elektrischer und unelektrischer Kondensationskerne gelegt, was durch gesonderte Untersuchung der Wirkung elektrischer Felder und durch Zuhilfenahme künstlicher Vermehrung der elektrischen Kerne (Träger) möglich war (Hinzufügung von β- und γ-Strahlen zur durchdringenden Strahlung der Erde bzw. der Atmosphäre). Da hierbei ein leicht verfolgbarer quantitativer Zusammenhang zwischen der elektrisch gemessenen und der aus der Kondensation festlegbaren Trägerzahl erkennbar wird, lässt sich ein sicherer Schluss auf die jeweils vorhandene Zahl unelektrischer Kerne ziehen.

Die Beobachtungen zeigen in der hier vorliegenden verfeinerten Durchführung, im Gegensatz zu den bisherigen Feststellungen, das Vorhandensein sowohl geladener als ungeladener Kerne von allmählich ineinander übergehenden Grössen, so dass bestimmte, völlig scharfe Übersättigungsgrenzen für das Abfangen gewisser Kernarten im allgemeinen nicht angebbar sind.

Besondere Mühe ist auch darauf verwendet worden, den Einfluss fremder, verunreinigender Bestandteile im Dampf- bzw. Gasraume festzustellen. Es wurden dazu sorgfältige Kontrollversuche mit kältegereinigtem Gas und ausgekochter Flüssigkeit durchgeführt, wobei bekanntlich sehr nahe völliger Ausschluss fremder chemischer Reaktionsprodukte erreich-

bar wird.[1] Die hierbei nachweisbar gewordene Unabhängigkeit der Kernzahl und Grösse von der stark verschiedenen Natur der benutzten Gase liefert einen sicheren Beweis für die Lenardsche Annahme, dass die Kerne ihrer Natur nach, mindestens in der grossen Hauptmenge, lediglich als Molekülkomplexe der betreffenden *Flüssigkeit* anzusehen sind ohne wesentliche Beteiligung des Gases oder etwaiger fremder Stoffe an ihrem Aufbau. Die Variation der Flüssigkeit bestätigte auch vollkommen dieses Resultat.

Wir erhielten demnach hier Aufschlüsse über Zahl und Grösse der im gesättigten Dampfe der untersuchten Flüssigkeiten stets vorhandenen komplexen (polymerisierten) Moleküle, ein auch ganz abgesehen von den Problemen der Dampfkondensation wichtiges, auf die Molekulareigenschaften der betreffenden Stoffe bezügliches Resultat.

Die Fortführung der Expansionsbeobachtungen über die »Nebelgrenze» hinaus, mit deren Erreichung sich die älteren Beobachter meist begnügt haben, ergab die Auffindung einer zur Abscheidung aller vorhandenen Kerne erforderlichen maximalen Übersättigung (entsprechend dem Minimum einer gewissen Hilfsgrösse R_0, vgl. *A* II, 1 und insbesondere *B*), deren Grösse mit den Voraussagen der Lenardschen Theorie in befriedigender Übereinstimmung ist, so dass diese Theorie hierdurch an einem wesentlichen Punkte eine gute quantitative Bestätigung erfährt.

A. Beobachtungen.

I. Versuchsanordnung und Prüfung auf Störungsfreiheit.

1. Versuchsanordnung.

Der benutzte Expansionsapparat ist der im Prinzip von Hrn. Wilson[2] angegebene. Nur die Form war etwas geändert. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 gezeichnet. Die

[1] P. Lenard u. C. Ramsauer, l. c.

[2] C. T. R. Wilson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, p. 333. 1897.

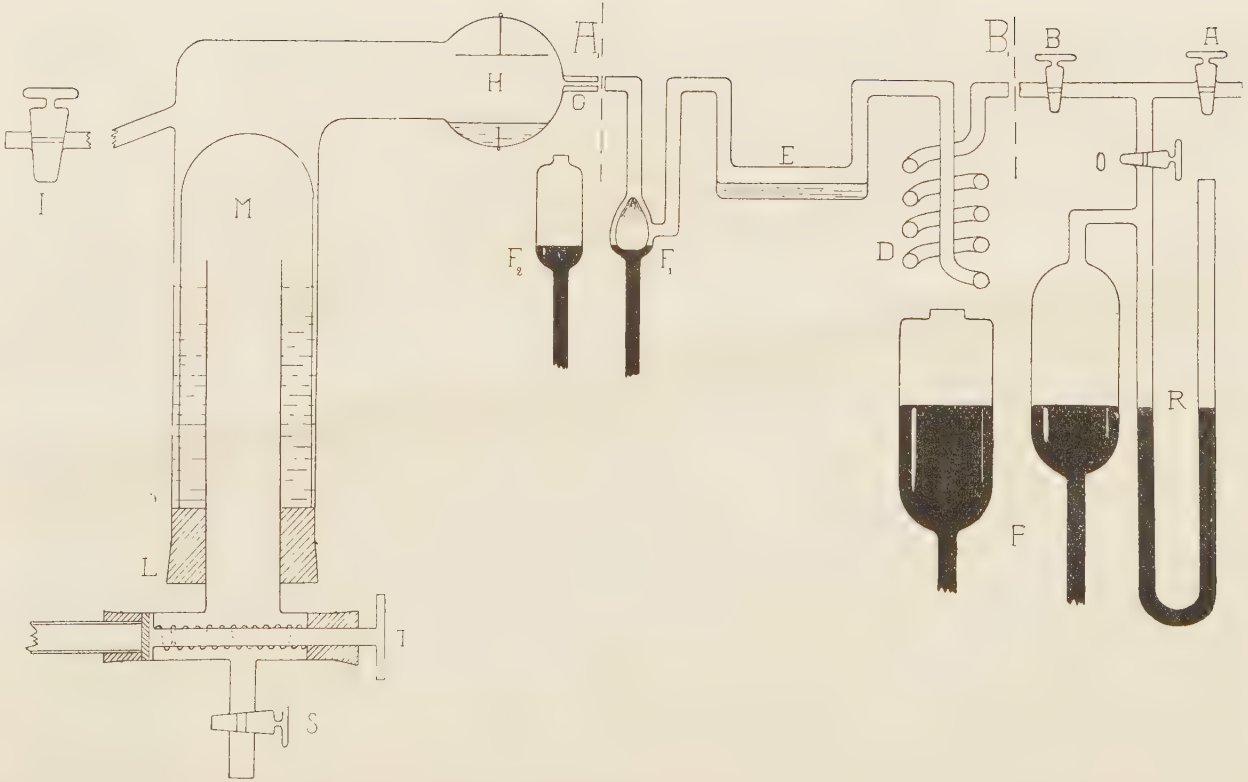

Fig. 1.

zwischen den Schnitten A und B gezeichneten Teile wurden nur bei einigen besonderen Versuchen benutzt (vgl. die Kälteversuche A 2, b); sonst war der Hahn b immer am Kapillarrohr g angeschlossen. Die zu expandierende Luft wurde mit einem Gasometer erst durch ein Wattefilter, dann bei a in den Apparat eingepresst. Die Einstellung einer beliebigen Expansion geschieht in bekannter Weise mit Hilfe der Quecksilbermanometeranordnung r.

Für die Grösse der Expansion (Verhältnis der Volumina vor und nach der Expansion) gilt

$$E = \frac{b - \pi - s}{b - \pi - p},$$

wo b der äussere Druck ist, π die Dampfspannung bei der Zimmertemperatur, p der am Manometer r abgelesene variable Unterdruck und s ein kleiner Betrag des Druckes (3—5 mm Hg), der nötig ist, um den Stempel in der oberen Lage zu halten.

Die durch eine Expansion bewirkte Übersättigung wird aus dem Ausdruck

$$U = \frac{\pi_1 \cdot \Theta_2}{\pi_2 \cdot \Theta_1 \cdot E}$$

berechnet. Hier sind Θ_1 und Θ_2 die absolute Temperatur vor und während der Expansion, π_1 und π_2 die Sättigungsspannungen des Dampfes bei Θ_1 bzw. Θ_2 und E das oben genannte Volumenverhältnis.

Die Kondensation wurde in der Kugel h beobachtet, in die eine runde Platinplatte eingesetzt war, um verschiedene elektrische Felder in der Kugel anlegen zu können, wobei die durch einen eingeschmolzenen Platindraht geerdete Flüssigkeitsoberfläche als zweite Elektrode wirkte. Die entstandenen Tröpfchen wurden von einer grossen Bogenlampe seitlich beleuchtet. Die Anordnung dabei ist in Fig. 2 schematisiert. a ist die Bogenlampe, b_1 und b_2 Linsen. Zwischen a und b_1 war ein Wasserfilter f für Absorption ultraroter Strahlen gestellt und die Linse b_1 mit gelber Gelatine zur

Entfernung der violetten Strahlen bedeckt, die für chemische Wirkungen im Dampfraum hätten in Betracht kommen können (vgl. A I, 2, b).

Wenn das Auge sich bei *d* befindet, ist jede kleinste Tröpfchenbildung sehr gut beobachtbar. Die Tröpfchen fallen, wenn sie wenig und daher dann gross sind, recht schnell

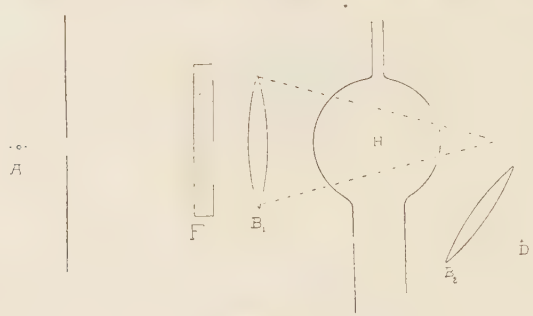

Fig. 2.

herunter. Mit etwas Übung aber war es möglich, bis ca. 10 Tröpfchen im Gesichtsfeld ziemlich sicher zu zählen. Für noch grössere Zahlen wurde eine besondere Anordnung benutzt, die in einem anderen Zusammenhang beschrieben werden wird (vgl. A II).

2. Untersuchung etwaiger Mitwirkung fremder, namentlich lichterzeugter Kerne bei den Kondensationsversuchen.

a) Gewöhnliche, wattefiltrierte Luft.

Zunächst wurden die für jedes Dampf-Gasgemisch grob charakteristischen Grössen, die Tröpfchengrenze und die Nebelgrenze, bestimmt, um sie mit den Werten von anderen Autoren zu vergleichen. War die Luft frisch in den Expansionsraum eingeführt, so zeigten sich bei den ersten noch sehr kleinen Expansionen einzelne Tröpfchen, die der Gegenwart einer fremden Substanz zuzuschreiben waren, da sie nach

Herstellung mehrerer Expansionen gleichen Betrages ausblieben. Von hier ab war dann der Zustand des Beobachtungsraumes ein fest definierter.

Tabelle 1.

Gewöhnliche wattefiltrierte Luft. Immer dieselbe Luftmenge expandiert. 3—4 Minuten Pause zwischen den Expansionen.

Übersättigung				
4,1	4,2	4,5	4,7	8,1
Beobachtete Tröpfchenzahl. Beobachtetes Volumen unbekannt, aber konstant gehalten.				
0	1	7	4	Nebel!
0	1	5	7	
	0	4	ca. 11	
	0	3	9	
	2	4	4	
	0	3	5	
	1	ca. 10	ca. 12	
	1	7	9	
	0	3	0	
	0	5	4	
	2	3	3	
	0	4	9	
	1	3	2	
	2	2	9	
	0	3	10	
		1	8	
		3		
		2		
		5		
		3		
0	0,7	4,0	6,4	
Mittel				

Es ergab sich im Mittel aus zahlreichen sehr gut übereinstimmenden Versuchen für die Tröpfchengrenze $E = 1{,}253$ oder $\ddot{U} = 4{,}2$ und für die Nebelgrenze $E =$ ca. $1{,}38$ oder $\ddot{U} =$ ca. 8 in guter Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen. Ausserdem wurden einige Bestimmungen der Zahl der gebildeten Tröpfchen für Übersättigungen etwas oberhalb 4,2 gemacht. Einige Einzelmessungen sind in Tab. 1 verzeichnet. Die genaueren Messungen behandeln wir ausführlich unten.

b) Beobachtung bei völliger Ausschaltung fremder Dämpfe.

Um den Grad der Mitwirkung fremder Begleitsubstanzen der Luft bzw. des benutzten Dampfes beim Auftreten der Kondensation festzustellen, wurde zunächst eine Reihe besonders sorgfältiger Versuche ausgeführt, in denen für möglichst vollständige Beseitigung aller fremden Bestandteile gesorgt wurde. Wie die Herren Lenard und Ramsauer[1] ausführlich gezeigt haben, ist die Kernbildung in ultraviolett bestrahlter Luft wesentlich durch die Anwesenheit gewisser in der atmosphärischen Luft immer vorhandenen Dämpfe bedingt. Es erschien daher nicht ausgeschlossen, dass diese Dämpfe auch bei der spontanen Kernbildung in irgendeiner Weise mitwirken können oder doch, dass sie unter dem Einfluss des zur Beleuchtung für die Beobachtung bei unseren Versuchen stets nötigen, ziemlich intensiven Lichtes Kerne liefern könnten, obgleich, wie erwähnt, ultraviolettes und auch violettes Licht dabei ausgeschlossen wurde. Als eine Möglichkeit war auch noch zu berücksichtigen, dass die in Gestalt der »durchdringenden Erdstrahlung» stets vorhandenen γ-Strahlen ähnlich dem ultravioletten Lichte auf vorhandene fremde Dämpfe wirken könnten.

Es wurde daher die etwaige Mitwirkung der fremden Dämpfe, namentlich der aus Schläuchen und Wattefiltern stammenden, sowohl an sich untersucht als auch die etwaige Einwirkung des Beleuchtungslichtes gesondert geprüft.

[1] P. Lenard u. C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. **16.** 1911.

Die zu expandierende Luft wurde durch Abkühlung bis -78° gereinigt, die Glaswände der Apparatur erhitzt und das benutzte Wasser ausgekocht. Um dies alles möglich zu machen, wurde eine besondere Versuchsanordnung benutzt, die schon in Fig. 1 angegeben ist. Dabei wurden die Teile *d*, *e* und f_1 zwischen *b* und *g* eingeschaltet. Alle Rohrverbindungen waren zusammengeblasen, so dass die zu expandierende Luft nach der Reinigung nur mit Glas und Wasser in Berührung kam. Im übrigen wurde in folgender Weise bei diesen Versuchen verfahren:

Die Luft wurde von dem Gasometer durch zwei Chlorcalcium- und Phosphorsäuretürme und das Wattefilter bei *a* wie gewöhnlich eingeführt, passierte dann die Kältespirale *d*, das kleine Gefäss *e*, das zu teilweiser Sättigung des Luftstromes mit etwas ausgekochtem Wasser gefüllt war, und das Ventil f_1. Durch das Kapillarrohr *g* gelangte die Luft in die Beobachtungskugel usw., wie schon beschrieben ist. Mit Hilfe des Ventils bei f_1 konnte der Volumteil *g*—*i* des Apparates vom übrigen getrennt werden, so dass es nur das darin enthaltene Gasvolumen war, das expandiert wurde, wodurch die mögliche Mitwirkung von kondensierten Dämpfen aus der Kältespirale eliminiert war.

Die Vorbereitung einer Versuchsreihe geschah auf folgende Weise. Die Spirale *d* wurde mit Alkohol-Kohlensäure gekühlt und Luft andauernd langsam durch die Apparatur gepresst. Dann wurde, bei *e* beginnend, die ganze Leitung bis *i* mit einer Bunsenflamme ziemlich kräftig erhitzt, so dass das Wasser in *e*, *h* und *m* eine kleine Weile kochte, was nur mit grosser Sorgfalt durchführbar war. Danach wurde kältegereinigte Luft noch so lange durchgeleitet, bis alle Teile die Zimmertemperatur wieder angenommen hatten, wonach die Hähne *b* und *i* geschlossen wurden. Das Glasrohr bei *i* war ziemlich lang und der Hahn mit Wasser gedichtet. Es war daher wohl kein Zweifel, dass die zu expandierende Luft von fremden Dämpfen befreit war. Die Röhre *m* war oberhalb des Kautschukstopfens *l* mit Quecksilber und darüber mit Wasser gefüllt. Die einzige Gefahr irgendeiner Verunreinigung lag nur noch darin, dass trotz des Quecksilbers

Dämpfe von Kautschuk im Wasser aufgelöst werden und in die Kugel h hineindiffundieren könnten. Daher wurde nach Ausführung nur weniger Expansionen das vorgenannte Verfahren des Auskochens vielfach wiederholt.

Die Einstellung einer Expansion beliebigen Betrages geschah in folgender Weise. Die Hähne a und i wurden geschlossen. Mit Hilfe des Unterdruckes des evakuierten Ballons wurde der Stempel gegen den Kautschukstopfen festgedrückt und die Hähne b und a geöffnet. Jetzt konnte mit der gewöhnlichen Vorrichtung bei p ein beliebiger am Manometer r ablesbarer Unterdruck im ganzen Apparat hergestellt werden, wonach die Hähne b und o geschlossen wurden und s geöffnet. Der Stempel ging jetzt in die Höhe, bis im Apparat der äussere Druck herrschte, vermindert um einen kleinen Betrag, der nötig war, um den Stempel oben zu halten. Der Hahn s wurde jetzt wieder geschlossen. Durch Heben des kleinen Quecksilberbehälters bei f_2 konnte ein bei f_1 befindlicher Glasschliff, der in dem etwas erweiterten Rohre gut eingepasst war, gehoben und dadurch die Leitung verschlossen werden. Jetzt konnte zuletzt mit Hilfe der gebräuchlichen Vorrichtung bei t das im Teile $f-i$ befindliche Gasvolumen wiederholt expandiert werden. Die Einstellung einer Expansion eines anderen Betrages geschah in genau derselben Weise.

Mit der hier benutzten Anordnung wird das Volumenverhältnis bei einer Expansion in einer etwas anderen Weise als sonst bestimmt. Wenn das Verhältnis des Volumens $b—f_1$ des Apparates zu demjenigen des Teiles $f_1 - i = k$ ist, b der atmosphärische Druck, π die Tension des Dampfes, s der Betrag für den Stempel und p der am Manometer abgelesene Unterdruck, so wird die Expansion, wie leicht ersichtlich,

$$E = \frac{b - \pi - s}{b - \pi - p(1 + k)}.$$

k war für den benutzten Apparat $= 0{,}23$.

Als Ergebnis dieser mehrmals wiederholten Reinversuche fand sich, dass im wesentlichen keine Änderung in den früher ohne Kältereinigung beobachteten Kondensationserscheinungen

eintrat, d. h. dass die Ausschaltung der fremden Dämpfe in keiner deutlichen Weise die Grösse und Zahl der Kondensationskerne beeinflusste, wenn auch eine grössere Regelmässigkeit der Erscheinung bei den Reinversuchen nicht zu verkennen ist. Solche Dämpfe beteiligen sich demnach immerhin, wenn sie vorhanden sind, höchstenfalls in quantitativ kaum merklicher Weise als Kerne bei der Dampfkondensation. Alle im folgenden auch ohne Reinigung der nur wattefiltrierten Gase beobachteten Kerne sind daher (höchstens bis auf Spuren fremder Substanz) als Bestandteile des benutzten Gases bzw. Dampfes anzusehen.[1] Die Tab. 2 enthält eine Reihe entsprechender Einzelmessungen, deren Mittelwerte, wie man erkennt, mit denen der früheren Tab. 1 innerhalb der Versuchsgenauigkeit übereinstimmen.

Da von den Herren Lenard und Ramsauer[2] gezeigt war, dass schon schwaches ultraviolettes Licht beim Vorhandensein der obengenannten Dämpfe Kerne erzeugen kann, war es wichtig zu prüfen, ob nicht das zur Beleuchtung dienende Licht in gewissen Fällen, insbesondere etwa bei beträchtlicher Gegenwart fremder Dämpfe, zu gesteigerter Kernbildung führen könnte. Zu diesem Zwecke wurden besondere Versuche angestellt. Es wurde zuerst eine Bogenlampe nahe an die Kugel *h* gebracht, durch Wasserfilter dafür gesorgt, dass keine Erwärmung und ungenügende Dampfsättigung in der Kugel stattfinden konnte, und die zu expandierende Luft durch einen langen Schlauch geleitet, also reichlich mit fremden Dämpfen versehen. Es wurde aber nichts beobachtet, was auf die vermutete Wirkung hindeuten könnte. Ein gleiches negatives Ergebnis hatte der Vergleich von Versuchen, bei denen die Expansion einmal während heller Tagesbeleuchtung, das andere Mal bei völligem Abschluss jeder Beleuchtung ausgeführt und dann erst deren Resultat bei Bogenlicht beobachtet wurde. Wir müssen danach unsere Versuche auch in den Fällen, in denen die be-

[1] Über besondere Kontroll-Reinversuche mit Benzol als dampfbildender Flüssigkeit, die das gleiche Resultat der Einflusslosigkeit kleiner Verunreinigungen gaben, vgl. bei den Benzolversuchen.

[2] l. c.

sondere Vorsicht der Gasreinigung und Verdunkelung nicht angewandt war, als unbeeinflusst von fremden Beimengungen und nur abhängig von der Wahl des benutzten Gases und der zur Sättigung verwendeten Flüssigkeit ansehen. (Vgl. hierzu noch unter *B* 2, wo wir auf Grund unserer Versuche der durchdringenden Erdstrahlung ausser ihrer Trägererzeugung einen gewissen kernbildenden Einfluss zuschreiben, der indessen höchstenfalls 0,1 Proz. der gesamten nachweisbaren Kernzahl betrifft und daher nur äusserst geringe, vielleicht selbst durch die Kältereinigung nicht fortschaffbare fremde Substanzmengen voraussetzt.)

Tabelle 2.

Kältegereinigte Luft. 3—4 Minuten Pause zwischen den Expansionen.

Übersättigung				
4,1	4,2	4,5	4,7	8,1
Beobachtete Tröpfchenzahl. Beobachtetes Volumen unbekannt, aber konstant gehalten.				
0	2	6	4	Nebel
	0	1	8	
	0	3	2	
	2	3	5	
	1	5	8	
	2	8	9	
	0	3	3	
	0	3	6	
	1	4	7	
	0	3	7	
	1	0	5	
		2	4	
		6	7	
		2	5	
0	0,8	3,7	5,7	
Mittel				

Es ist bei der grossen Zahl der in der Literatur bereits veröffentlichen, ohne besondere Vorsicht in bezug auf Dämpfefreiheit ausgeführten Versuche ein an sich wichtiges Resultat, dass der ausserordentlich grosse Einfluss minimaler aus Schläuchen, Kautschukstopfen und Filtern stammenden Dampfspuren auf die Kondensation, welcher bei Anwesenheit kurzwelligen Lichtes besteht, nicht vorhanden ist, sobald es sich um Versuche handelt, bei denen dieses Licht ausgeschaltet ist.

3. Untersuchung der Kondensation in völlig feldfreiem Raum.

Da, wie bekannt, die durchdringende Strahlung der Erde Träger erzeugt, so ist unter den beobachtbaren Kernen stets eine gewisse Zahl elektrischer Träger vorhanden, deren Zahl aber in jedem Einzelversuch wesentlich vom Vorhandensein etwaiger elektrischer Felder abhängen wird. Obgleich der Beobachtungsraum zwar eine zur Erde geleitete Metallplatte enthielt und die Glaswand feucht gehalten war, könnte immerhin an das Vorhandensein von Kontaktpotentialdifferenzen der verschiedenen Wandsubstanzen gedacht werden. Es wurde daher zur Prüfung eines solchen elektrischen Einflusses ein feiner Drahtkäfig — ca. $3 \times 2 \times 2$ cm^3 — in das Expansionsrohr eingehängt und geerdet. Die Beleuchtung wurde so angeordnet, dass man die Kondensation innerhalb und ausserhalb des Käfigs gleichzeitig beobachten konnte.

Wenn ein elektrisches Feld im Expansionsrohr vorhanden wäre, wodurch ein gewisser Teil der Träger der Beobachtung entzogen werden könnte, war zu erwarten, dass innerhalb des Käfiges eine reichlichere Kondensation als ausserhalb desselben stattfindet. Es wurden Versuche für Übersättigungen von 4 bis ca. 8 gemacht; die in nahe gleichem Gesichtsfeld bei gleicher Raumtiefe (ca. 2 cm) gezählten Tröpfchen sind (im Mittel) in Tab. 3 verzeichnet.

Auch bei künstlicher Trägererzeugung durch ein Ra-Präparat, das die vermutete Erscheinung hätte deutlicher hervortreten lassen müssen, blieb das Ergebnis dasselbe. Es war wohl durch diese Versuche konstatiert, dass eine genü-

gende Feldfreiheit vorhanden war, so dass die im gewöhnlichen Beobachtungsraum bei geerdeten Elektroden gefundenen Ergebnisse als quantitativ auch bezüglich vorhandener elektrischer Träger aufgefasst werden können.

Tabelle 3.

Übersättigung	4,1	4,5	4,8	6,0	7,0	8,0
Anzahl Tröpfchen						
innerhalb des Käfigs	0	2,5	7,8	viele	sehr viele	Nebel
ausserhalb » »	0	3,0	8,0	ebenso viele	ebenso viele	»

Auf einwandsfreie Erdung der Elektroden ist aber besonderes Gewicht zu legen, da schon sehr kleine Felder im Expansionsraum von erheblichem Einfluss auf die nachweisbare Trägerzahl sind. (Vgl. die besonderen Versuche A II 1 *a*, *d* und *β*.) Dieser Umstand ist in den bisherigen Untersuchungen kaum beachtet worden, was zu einem Teile die Abweichungen in den Angaben der Tröpfchengrenze bei verschiedenen Beobachtern (Donnan und Przibram) erklären dürfte. Hierüber und bezüglich weiterer Fehlerquellen in der Art der Versuchsanordnung vgl. im folgenden II, 1.

II. Versuchsergebnisse mit den einzelnen Dämpfen und Gasen.

Wir gehen jetzt zur Einzelbeobachtung der Kondensationserscheinungen über. Die Versuche gingen darauf aus, die Zahl der gebildeten Tröpfchen als Funktion der Übersättigung genau festzulegen.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Ergebnisse muss hierbei auch auf die in den verschiedenen Expansionsbereichen verschiedene Beobachtungsweise der Tröpfchenzahl näher eingegangen werden.

Es wurden zwei Apparate benutzt, beide von gleicher Form (Fig. 1), aber verschiedenen Dimensionen. Der kleinere Apparat hatte einen Beobachtungsraum von ca. 60 cm^3, der grössere dagegen von ca. 260 cm^3 Inhalt. Die Beobachtung

der Tröpfchen geschah, wie oben gesagt, in der Kugel h (Fig. 1). Während für kleinere Tröpfchenzahlen (ca. 10—12) in der ganzen Kugel beobachtet wurde, musste für grössere Zahlen, d. h. für grössere Übersättigungen, eine besondere Anordnung benutzt werden, die in Fig. 3 schematisch wiedergegeben ist. Durch Anbringen zweier Blenden e_1 und e_2 konnte, wie die Figur zeigt, ein beliebiges beobachtbares Volumen in der Kugel fixiert werden, das leicht zu berechnen war und innerhalb dessen die Tröpfchen gezählt wurden. Jede Expansion eines gewissen Betrages wurde mehrmals wiederholt, die bei jeder Expansion gebildeten Tröpfchen gezählt und dann die Mittelwerte gebildet, wie in Tabb. 1 und

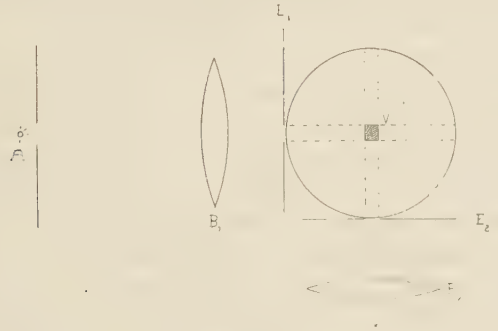

Fig. 3.

2 gezeigt ist. Diese wurden danach auf 1 cm^3 reduziert. In dieser Weise konnte eine Anzahl gebildeter Tröpfchen bis ca. 3000 pro Kubikzentimeter, ziemlich genau festgestellt und durch Variieren des beobachtbaren Volumens noch weiter kontrolliert werden. Die Übereinstimmung der für verschiedene Volumina beobachteten Zahlen war im allgemeinen sehr gut, was für die Zuverlässigkeit der Methode spricht und zeigt, dass die Bestimmung des jeweils beobachteten Volumens fehlerfrei war. Da aber dieses Volumen konstant im Raume war, während die in diesem Volumen sich bildenden Tröpfchen nach der Expansion auf ein grösseres Volumen verteilt wurden, mussten die beobachteten Zahlen auf den Atmosphärendruck reduziert werden.

Für Übersättigungen, die so gross waren, dass Nebel gebildet wurde, wurde die Methode benutzt, die Fallgeschwindigkeit der Tröpfchen zu messen. Diese wurden in einem gut vergrösserndern Fernrohr beobachtet, worin eine Zahl paralleler, in gleichen Abständen angebrachter Fäden sich befand. Die Fallzeit wurde mit einer elektrischen Registriervorrichtung gemessen, die aus einem Sekundenpendel bestand, das mit einem gewöhnlichen Telegraphenapparat kombiniert war. Auf diese Weise konnte die Fallgeschwindigkeit längs einer grösseren Strecke in ihren Teilen beobachtet werden, was sehr vorteilhaft war. Es war nämlich nicht ausgeschlossen, insbesondere bei den Alkoholen und Benzol, dass die Tröpfchen und infolgedessen die Fallgeschwindigkeit wegen Verdampfens während des Falles kleiner wurden, was zu falschen Ergebnissen führen würde. Eine solche systematische Abnahme der Fallgeschwindigkeit wurde aber niemals beobachtet.

Die Expansionsröhre wurde auch in einigen Fällen von einer Papphülle umgeben, das Licht der Bogenlampe durch eine ca. 15 cm dicke Schicht wässriger $CuCl_2$-Lösung und grüne Gelatine filtriert, um Ultrarot und Rot abzuhalten und damit unkontrollierbare Erwärmungen des Gases und der Glaswände der Kugel zu verhindern. Es könnten nämlich leicht Konvektionsströme im Beobachtungsraum entstehen und die Messungen der Fallgeschwindigkeit fälschen. Diese Anordnung änderte jedoch nichts an den Resultaten unserer Versuche, bei denen immerhin als Vorsichtsmassregel ein Wasserfilter für Absorption der Wärmestrahlen eingeschaltet blieb. Auch war im weissen Licht eine grössere Genauigkeit bei den Messungen zu erzielen.

Aus der Fallgeschwindigkeit v wurde dann mit Hilfe der bekannten Stokesschen Formel

$$v = \frac{2}{9} g r^2 \frac{(\sigma - \varrho)}{\eta}$$

der Radius r und daraus das Volumen der Tröpfchen ermittelt,[1] was zusammen mit der aus den Expansionsdaten

[1] Die so erhaltenen Radien gingen in keinem Fall unter $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm (etwa 20 freie molekulare Weglängen in Luft von 1 Atm.) herab.

berechneten Menge der kondensierten Flüssigkeit die Zahl N der Tröpfchen gab.[1] Die Dichte ϱ des Gases konnte hierbei gegen die Dichte σ der Flüssigkeit vernachlässigt bleiben. Der massgebende Koeffizient η der inneren Reibung für das Medium wurde nach der Mischungsregel aus dem Koeffizienten des Gases und des Dampfes berechnet. In den Fällen, wo es sich um Wasserdampf handelt, ist der Einfluss des Dampfes auf die innere Reibung des Gemisches nur gering, während in anderen Fällen eine etwas grössere Korrektion anzubringen war. Diese im Falle grösserer Expansionen benutzte Methode besitzt besondere Genauigkeit, weil die gebildeten Tröpfchen in diesem Falle, wie auch die Verwertung dieser Methode voraussetzt, alle von sehr nahe gleichmässiger Grösse sich erweisen, indem während der Senkung der Nebelmasse weder starke Verwaschung ihrer oberen Grenze, noch zunehmende Dichte nach unten eintrat, woraus, sowie auch nach direkter Beobachtung der einzelnen Tröpfchen, auf gleiche Fallgeschwindigkeit zu schliessen ist. Im Falle kleinerer Übersättigung, d. h. geringer Gesamttröpfchenzahl, fielen dagegen die Grössen der einzelnen Tröpfchen merklich verschieden aus; es konnte daher hierbei nur die in gegenwärtiger Arbeit zum erstenmal systematisch benutzte Methode der direkten Zählung durchgeführt werden.

Die mit beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen schliessen sich, wie sich im folgenden zeigen wird, sehr befriedigend aneinander an.

Die mit Hilfe der Fallgeschwindigkeiten erhaltenen Zahlen wurden ausserdem mit einer optischen Methode kontrolliert, bei welcher der scheinbare Radius α der im beleuchteten Nebel beobachtbaren Diffraktionsringe n-ter Ordnung gemessen wurde. Dann konnte mit Hilfe der bekannten Formel

$$2r = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \alpha}$$

[1] Die Korrektionen, welche nach Hrn. Millikan (Phys. Rev. **32**, p. 384. 1911) und Hrn. Cunningham (Proc. Roy. Soc. Lond. A. **83**, p. 357. 1910) an der Stokesschen Formel anzubringen sind, betragen in unserem Falle höchstens ca. 2,5 Proz. der ermittelten Tröpfchenzahlen, wodurch die Ergebnisse also nicht in merklicher Weise beeinflusst werden.

der Radius r und das Volumen der Tröpfchen berechnet werden und daraus wie oben die Zahl N der Tröpfchen pro ccm.

Es kann sich hierbei aber nur um eine Kontrolle der Grössenordnung der erhaltenen N-Werte handeln; denn die letzte Methode ist der ersteren an Genauigkeit unterlegen, da weder der Wert der jeweils beobachteten Wellenlänge λ noch der Radius der ineinander übergehenden Ringe mit grosser Genauigkeit angebbar sind. Trotzdem war die Übereinstimmung der durch die beiden letzten Methoden erhaltenen N-Werte recht befriedigend (vgl. Fig. 4 und Tab. 4).

Die für die Berechnung in Betracht kommenden Werte der Dampfspannung des Wassers sind den für Temperaturen über $-16°$ von den Herren Scheel und Heuse[1] durchgeführten Untersuchungen entnommen worden. Für Temperaturen unter $-16°$ sind die Werte aus einer von diesen Herren angegebenen Formel berechnet, die sich, wie l. c. gezeigt wird, über $-16°$ den direkten Beobachtungen sehr befriedigend anpasst. Es kann daher kaum einem Zweifel unterliegen, dass dieselbe auch unter $-16°$, wenigstens innerhalb des von uns benutzten Temperaturbereiches bis höchstens $-30°$, zutreffend sein wird.

Die Dampfspannung des Äthylalkohols wurde den Beobachtungen Regnaults entnommen und unterhalb $0°$ (bis ca. $-8°$) graphisch extrapoliert.

Die benutzten Werte für Benzol sind durch graphische Extra- und Interpolation aus den Beobachtungswerten von Regnault, Young und Barker (wohl den besten vorliegenden) abgeleitet worden.

Für Methylalkohol wurde die Dampfspannung sowohl aus der Formel

$$\log p = 8{,}88976 - \frac{2025}{t + 273}$$

berechnet, welche die Mittelwerte der Beobachtungen von Ramsay—Young und Dittmar—Fawsitt sehr gut wiedergibt, als auch mit Hilfe dieser Mittelwerte graphisch extra- und intrapoliert. Aus den durch beide Methoden erhaltenen Werten wurden dann die Mittelwerte genommen und benutzt.

[1] K. Scheel u. H. Heuse, Ann. d. Phys. **29**, p. 723. 1909.

Die Dampfspannung des Propylalkohols wurde in derselben Weise wie für Methylalkohol ermittelt und zwar aus den Beobachtungen von Ramsay—Young und Konowalow. Nur wurde hier die Formel

$$\log p = 9{,}70155 - \frac{2502}{t + 273}$$

benutzt.

Die erforderliche Kenntnis des spezifischen Gewichtes σ des benutzten Dampfes für verschiedene Temperaturen wurde, da direkte Beobachtungen nicht vorliegen, durch Berechnung aus den Gradienten der Dampfspannung mit Hilfe der vollkommen bewährten Clausiusschen Formel

$$\sigma = \Theta \frac{\partial p}{\partial \Theta} \frac{A}{L}$$

hergeleitet.[1]

[1] Wir teilen hier die in genannter Weise ermittelten Werte der Dampfspannung p und des spez. Gewichtes σ der benutzten Flüssigkeiten mit, da deren unmittelbare Kenntnis auch anderen Untersuchungen von Nutzen sein dürfte.

Wasser					
$t°$	p mm	$\sigma . 10^8$ g/cm³	$t°$	p mm	$\sigma . 10^8$ g/cm³
−35	0,241	27,4	21	0,874	93,7
34	0,266	29,9	20	0,952	101,5
33	0,293	32,6	19	1,037	110,4
32	0,322	35,8	18	1,128	119,3
31	0,354	39,4	17	1,226	129,1
30	0,389	43,0	16	1,331	139,0
29	0,427	47,2	15	1,445	151,7
28	0,468	51,3	10	2,160	223,7
27	0,513	56,0	− 5	3,171	320,2
26	0,562	61,4	0	4,579	466,4
25	0,615	66,9	+ 5	6,543	648,5
24	0,672	72,6	10	9,210	891,7
23	0,734	78,8	15	12,790	1231,4
22	0,801	86,1	20	17,539	1665,5

Ferner wurden die massgebenden Werte von c_p/c_v für ein Gasdampfgemisch aus einer von Richarz angegebenen Formel,[1] und zwar für jede vorkommende Versuchstemperatur berech-

Athylalkohol			Benzol		
$t°$	p mm	$\sigma . 10^7$ g/cm³	$t°$	p mm	$\sigma . 10^7$ g/cm³
−10	6,53	115,0	−35	1,55	104
9	6,90	132,8	30	2,55	173
8	7,32	152,1	25	3,90	221
7	7,80	174,5	20	6,00	361
6	8,32	189,8	15	9,25	563
5	8,90	212,5	10	13,85	771
4	9,57	231,6	− 5	19,25	911
3	10,26	254,6	0	26,00	1219
2	11,01	277,8	+ 5	34,60	1584
1	11,83	304,9	10	45,35	1970
0	12,73	335,8	15	58,80	2641
+ 5	17,70	410,4	20	75,10	3144
10	24,08	541,6			
15	32,60	748,0			
20	44,00	1021,3			

Methylalkohol			*n*- Propylalkohol		
$t°$	p mm	$\sigma . 10^7$ g/cm³	$t°$	p mm	$\sigma . 10^7$ g/cm³
−25	5,60	89	−15	1,21	37,3
20	7,63	137	10	1,64	55,8
15	10,80	219	− 5	2,35	95,7
10	15,50	304	0	3,44	150,2
− 5	21,69	399	+ 5	5,04	214,6
0	29,68	550	10	7,25	311,4
+ 5	40,31	748	15	10,35	410,4
10	54,26	1000	16	11,09	425,2
15	72,25	1309	17	11,86	450,8
20	95,08	1642	18	12,69	480,3
			19	13,57	515,7
			20	14,52	546,0

[1] F. Richarz, Ann. d. Phys. **19**, p. 639. 1906.

net. Der Einfluss des Dampfes ist nur in Fällen beträchtlicher Dampfspannung gross.

Die Ermittlung der bei den einzelnen Expansionen niedergeschlagenen Dampfmenge erfolgte nach dem schon von Hrn. Wilson[1] eingehend angegebenen Verfahren.

I. Expansionen mit Wasserdampf.

a) In Luft.

α) Versuche in feldfreiem Raume. — Zuerst wurden Versuche mit Wasserdampf in Luft angestellt. Als Versuchsapparat diente hauptsächlich die kleinere Röhre mit einem Beobachtungsraum von ca. 60 cm^3. Die eingeschmolzenen Pt-Drähte waren sorgfältig geerdet. Die Mittelwerte der Ergebnisse dieser Versuche im *feldfreiem Raume* sind in Tab. 4 zusammengestellt. Kolonne 1 enthält die Expansionen, bei denen die in Kolonne 4 verzeichneten Tröpfchenzahlen N/cm^3 beobachtet waren. Kolonne 2 enthält die, wie oben gezeigt, berechneten Übersättigungen. In der 3. Kolonne finden sich die nach der W. Thomsonschen Formel hieraus berechneten Radien R_0, die aber, wie vorausbemerkt werden muss, für uns nicht etwa die Bedeutung von Kernradien haben, sondern nur als mathematische Hilfsgrösse erscheinen, über deren Auswertung zur Ermittlung der wahren Grösse der für die Kondensation massgebenden Kerne unter B. berichtet wird.

Wie aus der Zusammenstellung und deren graphischer Darstellung in Fig. 4 hervorgeht, zeigt sich mit zunehmender Übersättigung ein nahe kontinuierlicher Anstieg der Tröpfchenzahl, was auf ein Vorhandensein allmählicher Übergänge der Kernradien schliessen lässt.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden, wie bereits erwähnt, im wesentlichen mit dem *kleineren Versuchsapparat* erhalten. Zur Prüfung derselben und zur Entscheidung über ihre erforderliche Unabhängigkeit von der Wahl des Apparates bzw. von etwa noch unberücksichtigten Faktoren wurden die

[1] C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **189**, p. 298. 1897.

Tabelle 4.

Wasserdampf—Luft. Expansion in feldfreiem Raum.

E	U	$R_0 . 10{+}8$ cm	$\frac{N}{cm^3}$
1,253	4,12	8,09	<1
1,260	4,32	8,00	8
1,266	4,58	7,69	78
1,277	4,86	7,40	160
1,291	5,22	7,14	215
1,297	5,35	7,00	263
1,314	5,89	6,67	470
1,323	6,17	6,48	700
1,342	6,85	6,11	1 180
1,356	7,35	5,94	1 350
1,365	7,74	5,82	2 050
1,372	7,87	5,74	>3 500
1,397	9,12	5,43	29 700
1,408	9,91	5,26	42 000
1,417	9,94	5,24	41 200 [1]
1,420	10,11	5,19	82 000 [1]
1,420	10,00	5,24	50 000 [2]
1,431	10,86	5,06	90 000
1,436	11,20	5,01	102 000
1,448	11,25	4,97	100 000
1,485	13,40	4,73	90 000 [2]
1,508	15,34	4,48	99 200
1,544	19,34	4,20	105 700

Versuche teilweise mit einem *grösseren Apparat* wiederholt. Die Resultate sind in Fig. 4 eingetragen. Die gute Übereinstimmung derselben mit den älteren Werten lässt auf Unabhängigkeit unserer Angaben von den Apparatdimensionen schliessen (vgl. hierfür noch die Versuche mit Wasserstoff, II, 1 c).

[1] Mit grossem Apparat beobachtet.

[2] Aus Beobachtung der Beugungsringe.

Aus den im vorigen angeführten Ergebnissen ist zunächst folgendes zu entnehmen: Bei Übersättigungen > 7 steigen die Zahlen der gebildeten Tröpfchen sehr rasch, so dass der Anblick eines mehr oder weniger dichten Nebels entsteht. Was man hierbei als »Nebelgrenze» bezeichnen will, ist offen-

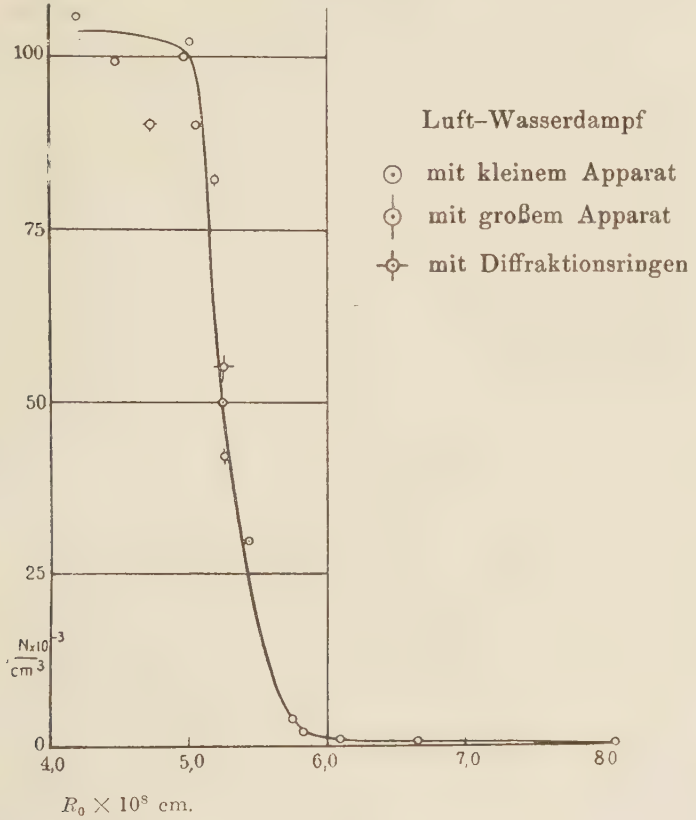

Fig. 4.

bar davon abhängig, was der Beobachter unter Nebel versteht. Die in der bisherigen Literatur übliche Festlegung einer scharfen Nebelgrenze überhaupt erscheint für denjenigen, der sie mit Schärfe aufsuchen will, völlig illusorisch, und es werden hiernach die bei den Beobachtern sich findenden Abweichungen ihrer Angaben auch verständlich.

Auch bezüglich der »Tröpfchengrenze» ist folgendes zu bemerken: Wie man sieht, werden im Anfang für Übersättigungen etwas oberhalb 4,2 sehr wenige Tröpfchen gebildet, und wenn nicht für möglichst beste Beleuchtung der Tröpfchen gesorgt ist, können diese spärlichen Tröpfchen leicht der Beobachtung entgehen, wodurch ein so erhaltener Wert der Tröpfchengrenze nicht unwesentlich verschoben werden kann.

Hinzuweisen ist, als auf ein besonderes Ergebnis unserer Versuche, auf die Annäherung der beobachtbaren Kernzahl mit wachsender Expansion an einen oberen Grenzwert, was anzeigt, dass bei einer bestimmten Expansion alle überhaupt vorhandenen Kerne abgefangen werden, dass also auch deren Gesamtzahl eine festbegrenzte ist. Sie findet sich für Wasserdampf zu ca. 100000 pro Kubikzentimeter. Eine andere, von Hrn. Barus herangezogene, in der Versuchsanordnung liegende Deutung dieses Ergebnisses, nämlich dass bei weiterer Vergrösserung der Expansion die Temperaturerniedrigung infolge Wärmezufuhr von aussen nicht weiter getrieben werden könne, ist für unseren Fall als unzutreffend zu bezeichnen, da bei Benutzung anderer Flüssigkeiten, wie namentlich beim Äthylalkohol, die Grenze bereits bei Temperaturerniedrigungen bzw. Expansionen eintritt, welche im Falle des Wassers bei demselben Apparat noch weit zu überschreiten waren.

Beträchtlichen Einfluss auf die Beobachtungen kann die Geschwindigkeit der im Apparat auftretenden Expansionen ausüben. Es ist durchaus erforderlich, dass die Apparatanordnung den Forderungen eines adiabatischen Vorganges genügt. Hierauf wurde bei unseren Versuchen durch möglichste Verkürzung und Erweiterung des Expansionsraumes unter Vermeidung enger Rohrstücke und langer Gaswege schon von vornherein besondere Rücksicht genommen. Es erfolgte aber ausserdem noch eine besondere Kontrolle des genügend adiabatischen Verlaufes durch die Verwendung zweier Apparate wesentlich verschiedener Dimension, was wir bereits im vorstehenden näher hervorgehoben hatten.

Diese Rücksichtnahme auf die Schwierigkeiten der adiabatischen Bedingung ist in vielen bisherigen Untersuchungen nicht zu erkennen. Dies bezieht sich insbesondere auf die

Beobachtungen von Hrn. Barus,[1] der eine sehr grosse Zahl von Messungen über die Nebelbildung in staubfreier Luft veröffentlicht hat. Eine Kurve, die eine unserer in Fig. 4 gegebenen Kurve ähnliche Form hat, findet man auch bei diesem Verfasser, nur mit dem wesentlichen Unterschied, dass die von ihm verzeichneten Tröpfchenzahlen durchweg erheblich grösser sind.[2] Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass diese Abweichungen durch die nicht genügend einwandsfreie Versuchsweise des Hrn. Barus zu erklären ist. Hr. Barus benutzt nämlich für seine Expansionsversuche jeweils relativ grosse Gasräume, in denen die Abkühlung bei einer Expansion kaum als streng adiabatisch wird angesehen werden können, wenn die Drehung eines entspechend grossen Hahnes für die Zeitdauer des Druckausgleiches bestimmend ist, wie es bei seinen Versuchen stets der Fall war. Die sich niederschlagende Wassermenge wird hierbei geringer als die aus der Grösse der Expansion berechnete, so dass die Rechnung also zu grosse Tröpfchenzahlen ergibt.

Ein ähnlicher Einwand besteht auch gegen die Versuchsanordnung von Hrn. Przibram. Dieser Verfasser hat zwar keineswegs grosse Beobachtungsräume benutzt; dieselben waren aber durch verhältnismässig lange und enge Rohrleitungen vom Hauptexpansionsraum abgezweigt und daher ebenfalls kaum genügend streng adiabatisch abgekühlt worden. Dadurch dürften sich die durchweg merklich grösseren Expansionswerte, die dieser Autor bei seinen Beobachtungen findet, erklären. (Vgl. auch den nächsten Abschnitt II, 1, a, β.)

Der vorstehend besprochene Einwand kann gegen die Beobachtung von Hrn. Wilson nicht erhoben werden, wie unsere Kontrolle durch die Variation der Gefässweite zeigt; dagegen finden wir seine Zählungen der Kerne keineswegs bestätigt. Hr. Wilson versuchte bereits in seiner ersten oft erwähnten Untersuchung neben der Ermittlung von bestimmten Expansionsgrenzen auch die Bestimmung der Zahl der

[1] C. Barus, Carnegie-Institut **40.** 1906; **62.** 1907; Ann. d. Phys. **24,** p. 225. 1907.

[2] Hr. Barus hat seine Versuchsergebnisse nicht von unseren Gesichtspunkten aus, wie es hier geschieht, verwertet.

Tröpfchen für eine gewisse Expansion; er ist dabei aber über gewisse rohe Annäherungen nicht hinausgegangen. In einem Falle hat Hr. Wilson[1] dabei die Farbenerscheinungen durchgehenden Lichtes im Nebel für steigende Expansionen beobachtet und zuletzt einen Expansionswert erreicht, wo der Nebel »von allen Seiten aus dasselbe weissliche Aussehen aufwies». Hier sollte der Durchmesser eines Tröpfchens eine Wellenlänge des roten Lichtes nicht übersteigen, also einen Wert von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ cm haben. Mit Hilfe dieser Annahme berechnet so Hr. Wilson die Zahl 10^8 pro Kubikzentimeter. Unsere eingehenden Ermittlungen haben dagegen den Wert 10^5 als Höchstgrenze ergeben (vgl. Tab. 4 und Fig. 4). Die Zahl der Tröpfchen für kleinere Übersättigungen hat Hr. Wilson[2] aus groben Beobachtungen der Fallgeschwindigkeit der Tröpfchen ermittelt; er kommt so für eine Expansion = ca. 1,31 zu der Zahl ca. 1000 pro Kubikzentimeter, während er in einer früheren Arbeit[3] diese Zahl auf ca. 100 schätzte. Seine quantitativen Angaben sind nach alledem kaum der Grössenordnung nach als treffend zu betrachten.

β) *Expansionen in elektrischen Feldern*, — Was die Natur der im vorstehenden festgelegten Kerne betrifft, so ist, den früheren Betrachtungen in der Einleitung entsprechend, anzunehmen, dass ein gewisser Teil derselben unelektrisch ist, ein anderer Teil infolge der Wirkung der durchdringenden Strahlung im Gase bzw. Dampfraum in elektrischem Trägerzustand befindlich ist. Um eine Trennung beider Kernarten vorzunehmen, wurden Beobachtungen über den Einfluss elektrischer Felder auf die nachweisbare Kernzahl angestellt.

Es wurden hierfür zwischen der Platinplatte und der Wasseroberfläche verschiedene elektrische Spannungsdifferenzen angelegt. Die Platinplatte war immer mit dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie verbunden, und der negative Pol mit dem Wasser, da im umgekehrten Fall sich bei Anwendung hoher Spannungen gezeigt hat, dass offenbar wegen Überfliessens eines elektrischen Stromes längs der Glaswand

[1] C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Lond, **189**, p. 298. 1897.
[2] C. T. R. Wilson, Phil. Mag. **7**, p. 689. 1904.
[3] C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Lond. **189**, p. 307. 1897.

nach der anderen Elektrode eine geringfügige Elektrolyse des Wassers zum Aufsteigen von Gasblasen und damit zum Auftreten einer störenden Trägerquelle führt. Ist der ins Wasser hineinragende Platindraht negativ, so wird der sich etwa abscheidende Wasserstoff an ihm okkludiert und daher unschädlich gemacht.

Der Einfluss des Feldes zeigt, wie aus Tab. 5 und deren graphischer Darstellung in Fig. 5 ersichtlich ist, dass die

Tabelle 5.

Wasserdampf—Luft. Expansion in elektrischen Feldern.

E	U	$R_0 \cdot 10^{+8}$	N pro cm^3					
			Feld (Volt/cm)					
		cm	—	1,2	11	30	55	330
1,253	4,12	8,09	<1	—	—	—	—	—
1,260	4,32	8,00	8	—	—	—	—	—
1,266	4,53	7,69	78	<1	—	—	—	—
1,277	4,86	7,40	160	6	—	—	—	—
1,280	5,00	7,25		9	<1	<1	<1	<1
1,288	5,15	7,14		11	6	5	7	7
1,291	5,22	7,14	215					
1,297	5,35	7,00	263	125	50		7	8
1,307	5,67	6,84						15
1,314	5,89	6,67	470					
1,322	6,16	6,50				30	25	30
1,323	6,17	6,48	700					
1,338	6,73	6,17					160	150
1,342	6,85	6,11	1 180					
1,348	7,08	6,04						490
1,356	7,35	5,94	1 350					
1,357	7,37	5,90						850
1,365	7,74	5,82	2 050					
1,372	7,87	5,74	>3 500					2 700
1,415	10,00	5,24	50 000					
1,420	10,20	5,22						55 000

grössten bei der Expansion beobachtbaren Kerne immer elektrische Ladung tragen. Nach unseren Beobachtungen beginnen erst bei 5-facher Übersättigung auch in starken Feldern Kerne aufzutreten, deren Zahl mit weitersteigender Übersättigung erst langsam, dann stark anwächst, und die — von

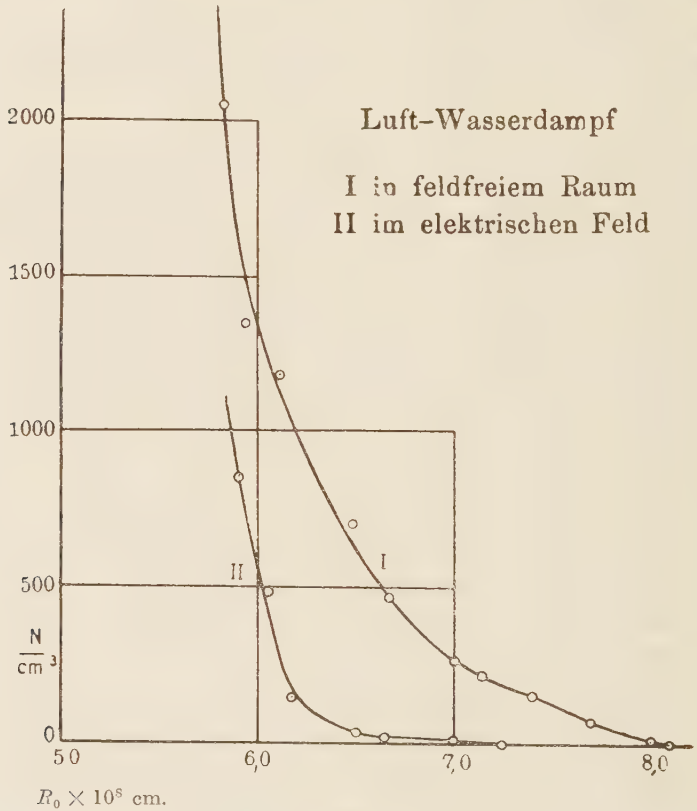

Fig. 5.

einer geringen Zahl abgesehen, die noch als Träger betrachtet werden könnte — als unelektrische Kerne anzusehen sind.

Der Vergleich beider Kurven lässt erkennen, dass die in den Versuchen auftretende Anzahl Träger beider Vorzeichen zusammen pro Kubikzentimeter etwa 900 betrug. Da die einzelnen Expansionsversuche immer in Intervallen von meh-

reren Minuten aufeinander folgten, so ist diese Trägerzahl als Gleichgewichtszahl der von der durchdringenden Strahlung im benutzten Versuchsraum pro Kubikzentimeter erzeugten Träger anzusehen. Es berechnet sich hieraus mit dem Rekombinationskoeffizienten $a = 2{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm³/sec die von der durchdringenden Strahlung in unserem Versuchsraum in der Sekunde gebildete Trägerzahl zu ca. 0,4 pro Kubikzentimeter, was der Grössenordnung nach mit den bekannten Angaben anderer Autoren für die Trägerbildung in der freien Atmosphäre übereinstimmt.[1]

Wie man sieht, hat die Expansion von ca. 1,31, für welche die *ungeladenen* Kerne in grösserer Zahl anfangen, kondensierend zu wirken, denselben Wert, der in den Versuchen der Herren Wilson und Przibram als charakteristisch für die positiven Träger gefunden worden ist. Ohne Zweifel waren deshalb die in den Versuchen dieser Autoren beobachteten positiven Kerne stark mit ungeladenen gemischt, und es ist daher durch diese Versuche wohl kaum einwandsfrei festgestellt, dass die Expansionsgrenze von 1,31 oder $\ddot{U} = 6$ wirklich den *positiven* Trägern zukommt. Auch die späteren Versuche des Hrn. Wilson führen für die *ungeladenen* Kerne zur gleichen Expansion, die früher als den positiven Trägern zugehörig bezeichnet wurde. Hr. Wilson[2] fand nämlich, dass bei Anlegen eines elektrischen Feldes im Beobachtungsraum zwar keine Kondensation unterhalb $E = 1{,}31$ oder $\ddot{U} = 6$ zu beobachten ist, dass aber bei $E = 1{,}31$ beginnend, die Zahl der Tröpfchen mit zunehmender Expansion

[1] Aus den in der freien Atmosphäre von zahlreichen Beobachtern an verschiedenen Orten durchgeführten Trägerzählungen berechnet sich ein Mittelwert von ca. 1300 Trägern beider Vorzeichen zusammen pro Kubikzentimeter freier Luft im Gleichgewichtszustand (vgl. H. Mache u. E. v. Schweidler: »Atmosphärische Elektrizität» 1909, p. 88). Die pro Sekunde erzeugte Trägerzahl findet sich mit dem oben angegebenen Rekombinationskoeffizienten hieraus zu ca. 0,84 pro Kubikzentimeter. Die von uns gefundene Trägerzahl befindet sich hiermit in befriedigender Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, dass in unserem durch Zimmerwände und die Glaswand des Apparates abgeschlossenen Raum eine merklich geringere Trägerbildung zu erwarten ist als in freier Atmosphäre.

[2] C. T. R. Wilson, Phil. Mag. **7**, p. 686. 1904.

rasch steigt. Die von Hrn. Wilson (l. c.) versuchte Erklärung des Vorhandenseins noch geladener Kerne bei den Versuchen — weil eine gewisse, wenn auch kleine, Trägerzahl immer nachweisbar sein muss — kann kaum zutreffen; denn wie von Hrn. Wilson und auch von uns beobachtet worden ist, ist die Zahl der oberhalb $E = 1{,}31$ oder $U = 6$ auftretenden Kerne ziemlich unabhängig von der im Beobachtungsraum angelegten Spannungsdifferenz (bei Hrn. Wilson gleichgültig, ob 40 oder 1000 Volt zwischen den Elektroden).

In den folgenden Versuchen, in denen die Trägerzahl künstlich erhöht wurde, tritt dieser Punkt noch deutlicher hervor.

γ) *Versuche mit künstlicher Trägererzeugung.* Zu weiterer Prüfung des Ergebnisses bezüglich der Anzahl mitwirkender Träger und ungeladener Kerne war es von Interesse, die Trägerzahl künstlich durch Bestrahlung von aussen in möglichst messbarem Betrag zu erhöhen. Es wurden zu diesem Zwecke drei radioaktive Präparate verschiedener Stärke benutzt.

Erst wurde ein Stückchen Pechblende ausserhalb der Beobachtungskugel angebracht. Durch besondere Leitfähigkeitsmessung konnte festgestellt werden, dass die Trägererzeugung in diesem Falle, bezogen auf das Innere des Beobachtungsraumes, ca. 3500 Träger jedes Vorzeichens pro Sekunde und Kubikzentimeter ergab.

Die Expansionsversuche hierbei ergaben das auffallende Resultat, dass die Tröpfchengrenze gegenüber der ohne Präparat beobachteten von 1,253 deutlich auf 1,245, also zu niedrigeren Werten der Expansion, verschoben wurde. Ausführlichere Beobachtungen oberhalb der Tröpfchengrenze wurden mit diesem schwachen Präparat nicht vorgenommen.

Darnach wurde ein viel stärkeres Präparat benutzt, und zwar ein Ra-Präparat mir ca. 0,05 mg Ra met. Die elektrische Messung ergab eine Trägerbildung von 24000 Trägern beider Zeichen zusammen pro Sekunde und Kubikzentimeter bezogen auf den Ort des Beobachtungsraumes.

Analoge Versuche wurden mit einem noch stärkeren Präparat mit 2,5 mg Ra met. wiederholt. Die Messung der Trägererzeugung, bezogen auf den Expansionsraum, ergab

Tabelle 6.

Wasserdampf—Luft. Expansion bei künstlicher Trägererzeugung.

E	$\ddot{U}$	$R_0 \cdot 10^8$	N/cm^3												
			Mit 0,05 mg Ra met.								Mit 2,5 mg Ra met.				
			Feld (Volt/cm)								Feld (Volt/cm)				
		cm	0	1,2	5,5	11	55	110	165	275	0	55	110	275	330
1,220	3,46	9,92									<1				
1,223	3,51	9,54									3				
1,227	3,60	9,0	<1								10				
1,234	3,70	8,73	2	<1											
1,240	3,32	8,42	100	6	2	<1					525				
1,248	3,95	8,20	560								<4 000	2	<1		
1,253	4,10	8,10	1 500	75	18	17	3	<1			Nebel	8	4	4	3
1,260	4,31	8,02	3 000	240	140	40	9	10	6	6					
1,290	5,15	7,20	Nebel		2 000	650	200		40	40					
1,313	5,75	6,70							550	550					
1,335	6,50	6,28	65 000			11 000				1 700					
1,372	7,85	5,75								3 800					
1,425	10,00	5,25	120 000							55 000					

$8 \cdot 10^6$ Träger beider Zeichen zusammen pro Sekunde und Kubikzentimeter.

Die Ergebnisse dieser Expansionsbeobachtungen sind in Tab. 6 und Fig. 6 wiedergegeben. Wie schon früher beobachtet worden ist, wächst die Zahl der Tröpfchen stark mit zunehmender Trägerzahl, und die Tröpfchengrenze erfährt eine weitere erhebliche Erniedrigung. Dass die elektrisch geladenen Kerne (Träger) grösser sind als die ungeladenen, haben bereits die Versuche ohne künstliche Bestrahlung gezeigt, und dies wird auch als unmittelbare Folge der Attraktionskräfte der Ladung auf die Umgebung des Kernes, die zu einer Anlagerung einzelner Moleküle führt, verständlich. Wir haben in dieser Weise den Unterschied der Kurven I a und I b gegeneinander zu deuten. Wenn aber die mit künstlicher

Bestrahlung gefundenen Kurven eine weitere beträchtliche Verschiebung nach grösseren Abszissen aufweisen, so muss hier das Hinzukommen noch grösserer Träger gefolgert werden, für deren Auftreten die Ladung allein nicht massgebend sein kann. Zwar vermag eine erhebliche Vergrösserung der Trägerzahl (im gegenwärtigen Fall etwa im Verhältnis 60 : 1) wegen Verbesserung der Sichtbarkeit der Tröpfchen im gleichen Verhältnis die Grenze der Tröpfchenbildung scheinbar nach

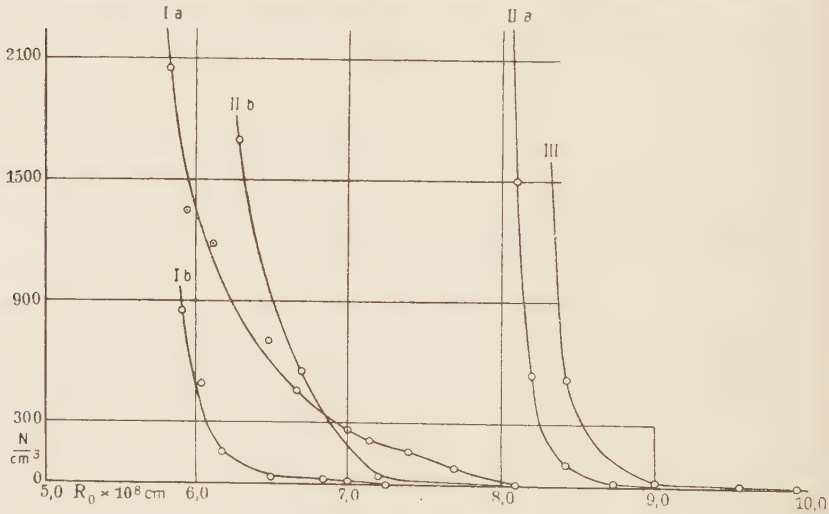

Fig. 6 Luft—Wasser.

I a ohne Präp., ohne Feld.
I b ohne Präp., mit Feld.
II a m. Präp. 1 (0,05 mg Ra) ohne Feld.
II b desgl., mit Feld.
III m. Präp. 2 (2,5 mg Ra) ohne Feld.

grösseren Werten von R_0 zu verschieben, jedoch würde hierdurch, wie eine einfache Überrechnung ergibt, höchstenfalls nur das Auftreten des niedrigen Kurvenstückes oberhalb des Abszissenwertes von etwa 8,4 der Kurve II a und III zu erklären sein. Das Auftreten der hohen Ordinatenwerte jenseits $R_0 = 8{,}0$ der Kurve II a und III muss daher durch das tatsächliche Neuauftreten grösserer Kerne in diesen Fällen gedeutet werden. Wir betrachten dieselben als chemische Reak-

tionsprodukte der benutzten Strahlung (β- bzw. γ-Strahlen) in dem Gase bzw. Dampf (etwa Ozonbildung und Reaktion desselben mit vorhandenen fremden Dämpfen oder Wirkung auf die vorhandenen Dampfmoleküle selbst), deren Grösse und Anzahl nach bereits Bekanntem (Lenard und Ramsauer l. c.) mit der Intensität der Bestrahlung wächst und daher andererseits in unserem Falle relativ klein bleiben muss. Diese Reaktionsprodukte werden vornehmlich Anlagerungsstellen für die zleichzeitig gebildeten Träger sein, daher also noch grösser werden und in der Hauptsache durch ein elektrisches Feld beseitigt werden können. Dem entspricht auch die starke Verschiebung der zu II a gehörigen Feldkurve II b. Dass diese Kurve aber noch die ohne Bestrahlung erhaltene Felekurve I b und sogar noch die entsprechende ohne Feld gewonnene Kurve I a übersteigt, stimmt mit unserer Deutung des Auftretens grösserer unelektrischer Kerne überein und zeigt an, dass nur der grössere Teil derselben durch Träger-anlagerung elektrisch geladen wurde.

Der Einfluss elektrischer Felder in diesen neuen Fällen ist gegenüber der früheren »spontanen» Trägerbildung wesentlith deutlicher, insofern auch hier die jetzt relativ grosse Tröpfchenmenge bei Übersättigung unterhalb 4 ($R_0 > 8$) vollständig ausgeschaltet wird. Bei weiterwachsender Übersättigung aber beginnt der Feldeinfluss zurückzutreten. Ermittelt man aus dem Vergleich beider Kurven mit und ohne Feld (II a und II b) die gegenwärtig (mit Präparat I) nachweisbare Trägerzahl, so findet sich ca. 65000 pro Kubikzentimeter. Unter Zugrundelegung der durch elektrische Messung nachgewiesenen Trägerbildung von 24,000 pro Sekunde und Kubikzentimeter berechnet sich demgegenüber als Gleichgewichtsmenge die merklich grössere Zahl 110 000. Die durch die Expansionsversuche nachweisbare Anzahl erscheint danach etwas geringer als diejenige, die tatsächlich als vorhanden zu betrachten ist. Die Erklärung hierfür ist in der bekannten trägerverzehrenden Wirkung der grösseren Kerne (chemische Reaktionsprodukte) zu suchen. Diese Wirkung kann danach immerhin noch als relativ klein bezeichnet werden, was bei

der relativen Kleinheit der vorhandenen Kerne auch zu erwarten war.

Expansionsbeobachtungen bei künstlicher Trägererzeugung durch radioaktive Präparate sind schon früher gemacht worden; aber nur Hr. Barus[1] hat beobachtet, dass die maximale Grösse der Kerne mit zunehmender Trägererzeugung wächst. Von Hrn. Wilson[2] ist mit Uranoxyd die Erniedrigung der Kondensationsgrenze nicht gefunden worden, welcher Autor überhaupt der Meinung ist, dass elektrische Kondensationskerne (»Ionen») stets die gleiche Übersättigung geben. Aus einigen seiner Versuche mit Wasserstoff und Wasserdampf, verglichen mit früheren ähnlichen Versuchen ohne Uranoxyd, könnte man allerdings eine Andeutung für eine Verschiebung der Kondensationsgrenze herleiten, die er aber selbst nicht bemerkt.

Bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen haben mehrere Beobachter eine Erniedrigung der Tröpfchengrenze gefunden, die aber allerdings von Hrn. Wilson nicht zutreffend gedeutet worden ist (vgl. Einleitung). Andererseits hat Hr. Przibram in seinen Versuchen, wo die — durch Röntgenstrahlen erzeugten — positiven und negativen Träger getrennt wurden, sogar eine etwas höhere Tröpfchengrenze ($E = 1{,}265$) gefunden, was nur mit Berücksichtigung der Fehlerquellen verständlich erscheint. (Vgl. Fehlerquellen der Anordnung unter *a* im vorstehenden.)

Wenn wir im vorstehenden genötigt waren, in den Fällen künstlicher Trägererzeugung das Auftreten chemischer Reaktionsprodukte teilweise fremder Bestandteile des Gasraumes anzunehmen, die Natur und Grösse der hierbei beobachtbaren Kerne der Kondensation also nicht ausschliesslich als charakteristisch für den betreffenden Dampf bzw. das betreffende Gas anzusehen, so muss der Frage, wieweit auch in dem vornehmlich untersuchten Fall der spontanen Kernbildung fremde Bestandteile noch mitwirken könnten, erneute Beachtung geschenkt werden. Nach dem Ausfall der sorgfältigen Reini-

[1] C. Barus, Carnegie-Institut **40**, p. 37. 1906.
[2] C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Lond. **192**. 1900.

gungsversuche (A, I, 2, b) muss geschlossen werden, dass eine Beeinflussung der Kernbildung durch fremde Bestandteile bei nicht künstlicher Bestrahlung jedenfalls in der Nähe der Grenze der Wahrnehmung bleibt. Dies geht auch aus dem Vergleich der Intensität der durchdringenden Erdstrahlung und derjenigen der künstlichen Radiumstrahlung hervor. Denn dieser zeigt, dass der kernbildende Einfluss der durchdringenden Erdstrahlung nur ca. 1 : 50000 desjenigen der betreffenden Radiumstrahlung betragen kann und sich daher höchstenfalls in einer geringen Verschiebung der Tröpfchengrenze nach kleineren Expansionen hin geltend machen könnte. Wir werden in der Tat — nach Berücksichtigung der beobachtbaren Kerngrössen in anderen Gasen — dazu geführt, eine geringe, ca. 0,1 Proz. der Gesamtmenge betragende Zahl der im Wasserdampf—Luftraum auftretenden grössten Kerne als Produkte fremder Begleitsubstanzen des Versuchsraumes anzusehen (vgl. im späteren, B, 2). Danach bleiben mit Sicherheit *99,9 Proz. aller nachgewiesenen Kerne charakteristische Bestandteile des reinen Dampfraumes.*

b) Wasserdampf in Kohlensäure.

Nach den oben gefundenen Ergebnissen musste es für die Frage nach der Natur der Kerne von Interesse sein, zu untersuchen, inwiefern eine Variation der anwesenden Gasart die zu beobachtenden Kerne bezüglich Grösse und Anzahl beeinflussen könnte. Es wurde daher unter sonst gleichen Umständen Kohlensäure in den Apparat eingeführt. Das Gas, das einer Bombe entnommen wurde, wurde mit längeren Pausen wiederholt durchgepresst, der Chlorcalciumturm beseitigt und der bis jetzt benutzte Phosphorsäureturm und das Wattefilter durch andere ersetzt, die viel kleiner waren, um eventuelle Beimischungen von Luft zu vermeiden. Ausserdem wurde zum selben Zweck das Rohr *s* (Fig. 1) mit einer grossen Flasche verbunden, die Kohlensäure enthielt. In dieser Weise wurde es verhindert, dass Luft in das den Stempel umgebende Wasser gelangte und damit die Reinheit der Ver-

Tabelle 7.

CO_2—Wasserdampf. Expansion in feldfreiem Raum.

E	v	$R_0 \cdot 10^{+5}$ cm	N cm^3
1,358	4,00	8,25	1
1,370	4,08	8,16	8
1,381	4,38	7,80	110
1,405	4,68	7,55	260
1,418	5,06	7,34	335
1,428	5,40	7,00	485
1,445	5,58	6,83	540
1,465	5,94	6,65	635
1,480	6,27	6,45	850
1,495	6,55	6,25	1 200
1,545	7,98	5,82	7 700
1,560	8,36	5,71	9 400
1,574	8,61	5,62	16 100
1,594	9,35	5,44	34 100
1,612	9,98	5,31	45 500
1,613	9,98	5,30	50 300
1,641	10,66	5,22	57 600[1] 52 700[1] 65 800[1]
1,640	10,93	5,13	80 300
1,648	11,21	5,07	76 600
1,659	11,63	5,00	92 600
1,703	13,27	4,78	102 400
1,706	13,60	4,75	101 600
1,745	15,36	4,57	106 400
1,744	15,38	4,57	105 300
1,762	16,03	4,50	104 000[1]
1,777	16,96	4,41	100 000

[1] Aus Beobachtungen der Beugungsringe verschiedener Farbe.

suche störte. Da nämlich c_p/c_v für Luft und Kohlensäure ganz verschiedene Werte haben, könnten schon geringe Luftbeimischungen von grossem Einfluss auf die adiabatische Abkühlung sein.

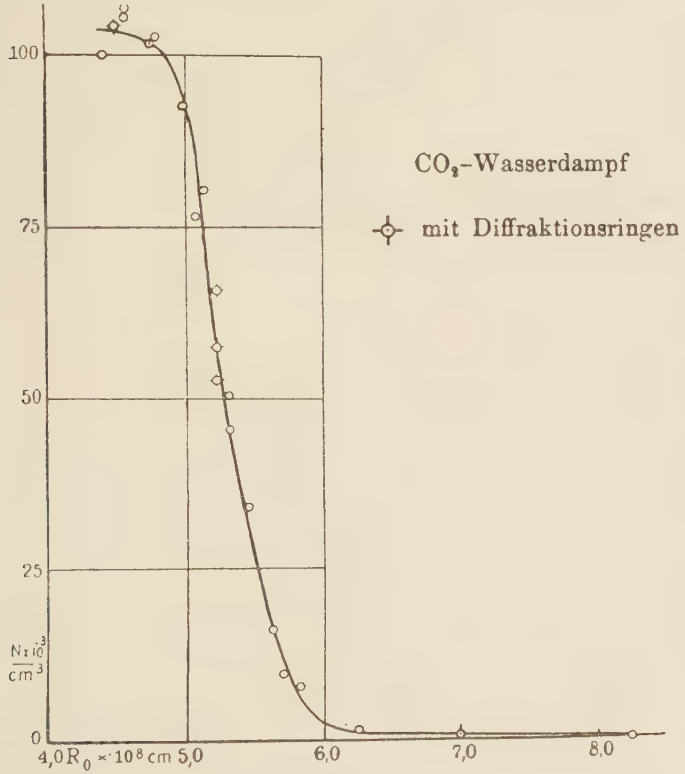

Fig. 7.

Die in diesen Versuchen im feldfreien Raum erhaltenen Resultate sind in Tab. 7 und den Figg. 7 und 7 a wiedergegeben, welche letztere den Kurventeil zwischen $R_0 = 6$ und $8 . 10^{-8}$ in grösserem Massstab wiedergibt. Wie man sieht, beginnt die Kondensation in Kohlensäure bei fast derselben Übersättigung wie in Luft. Für etwas grössere Übersättigungen ist aber die Zahl der Kerne in Kohlensäure grösser als für dieselben Übersättigungen in Luft, was aber nicht

überraschend ist. In Kohlensäure ist nämlich wegen ihres grösseren Molekulargewichtes eine vermehrte Trägererzeugung durch die Erdstrahlung und daher auch eine grössere Trägerzahl im Gleichgewichtszustand pro Kubikzentimeter zu erwarten. Vergleicht man die Ordinaten in Figg. 5 und 7 a

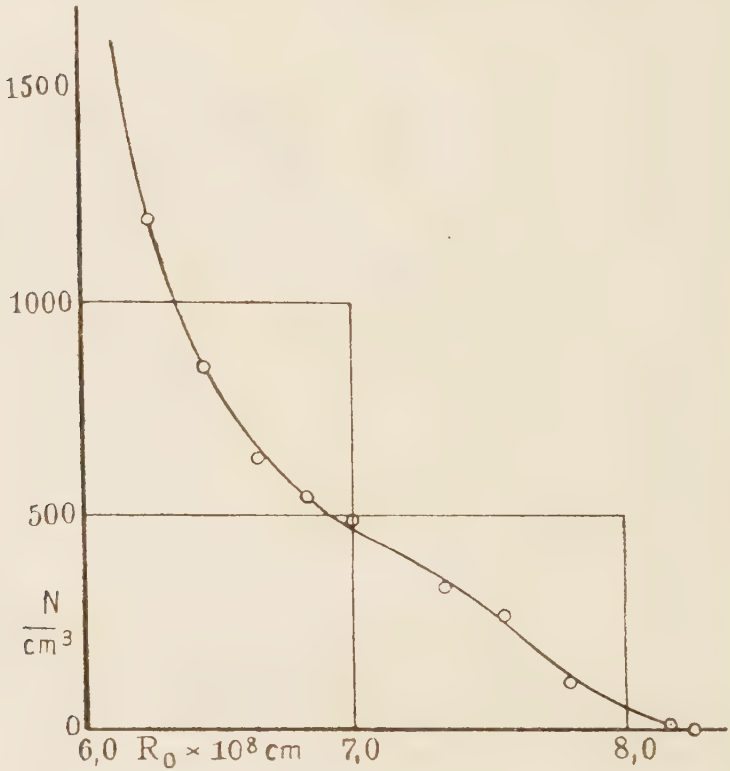

Fig. 7 a.
CO_2—Wasserdampf. In feldfreiem Raum.

für $R_0 = 6{,}35$ ungefähr da, wo, nach den Kurven zu schliessen, wahrscheinlich alle Träger abgefangen sind, so bekommt man ein Verhältnis der Trägerzahlen Kohlensäure : Luft = ca. 1,32, während sich aus der Absorption nach den Molekulargewichten ein Verhältnis = 1,25 berechnen lässt.

Besonders auffallend aber ist die beinahe vollkommene Übereinstimmung der Kurven in Luft bzw. in Kohlensäure für die ungeladenen Kerne: die Lagen sowohl des steilsten Anstieges als desjenigen Bereiches, wo die Kurven beginnen, beinahe horizontal zu laufen, sind fast dieselben, und zwar, obwohl die für die Berechnung der Ordinaten und Abszissen in Betracht kommenden physikalischen Daten für die beiden Gase ganz verschieden sind.[1]

Daraus geht ohne Zweifel hervor, dass die Einführung eines neuen Gases, und zwar mit grösseren Molekülen, ohne Einfluss auf die Kernbildung blieb. Es war deshalb von Interesse, weitere Variation des Gases durchzuführen; es wurde daher Wasserstoff als besonders verschiedenes Gas gewählt.

c) Wasserdampf in Wasserstoff.

Der kleinere Expansionsapparat wurde hier zuerst benutzt. Das Gas wurde einer Bombe entnommen und durch die Apparatur gepresst ganz wie in dem Versuche mit Kohlensäure. Jetzt wurde das Rohr *s* (Fig. 1) mit einer Wasserstoff enthaltenden Flasche verbunden. Sonst war die Versuchsanordnung genau dieselbe wie bei den früheren Versuchen.

Es zeigte sich diesmal eine ausgeprägte Verschiedenheit bei den Kondensationsvorgängen, sowohl qualitativ als quantitativ, wie aus der Tab. 8 und den Figg. 8 und 8a ersichtlich ist. Sowohl die Tröpfchengrenze als die Nebelgrenze wurden wesentlich nach grösseren Expansionen hin verschoben. Auch die Zahl der Tröpfchen war für kleine Expansionen bedeutend geringer als in den schon benutzten Gasen, während für grössere Expansionen das umgekehrte Verhalten zu beobachten war. Diese Tatsachen sind einer doppelten Interpretation fähig. Entweder hatte das Gas mit seinen kleineren Molekülen, im Gegenteil wie bei Luft und Kohlensäure, die Kernbildung beträchtlich beeinflusst, oder aber, es könnte

[1] Auch für Kohlensäure findet man bei Hrn. Barus eine ähnliche Kurve; nur gilt auch hier, was oben (vgl. II, 1 a) gesagt ist.

Tabelle 8.

H_2—Wasser. Kleiner Apparat.

E	$\ddot{U}$	$R_0 \cdot 10^8$ cm	$\frac{N}{cm^3}$
		Feldfreier Raum.	
1,273	4,79	7,43	<1
1,291	5,26	7,01	21
1,354	7,34	5,91	40
1,366	7,76	5,75	72
1,377	8,33	5,60	190
1,387	8,81	5,47	310
1,399	9,43	5,34	1 600
1,419	10,00	5,15	15 000
1,432	11,55	4,95	102 600
1,444	12,13	4,88	137 000
		Elektrisches Feld 330 Volt/cm	
1,349	7,23	5,94	2
1,363	7,74	5,80	15
1,381	8,70	5,55	172

seine grosse Wärmeleitungsfähigkeit in dem verhältnismässig kleinen Expansionsraum die durch die Expansionen bewirkten Temperaturerniedrigungen — und deshalb auch die Übersättigungen — fälschen, nämlich nicht genügend adiabatisch machen. Diese letzte Möglichkeit erschien als die wachscheinlichste, schon aus dem Verhalten zu schliessen, dass wenn Nebel durch eine Expansion sich bildete, dieser immer nur den mittleren Teil der Kugel ausfüllte, während in der Nähe der Glaswände weniger Tröpfchen entstanden.

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, wurde der schon erwähnte grössere Expansionsapparat von derselben Form, aber mit einem etwa vierfachen Volumen des Beobachtungsraumes, benutzt. Die ganze Versuchsanordnung war sonst genau dieselbe wie früher.

Das Ergebnis mit diesem grösseren Apparat war sehr überraschend. Die früher erhaltenen Werte wurden sämtlich,

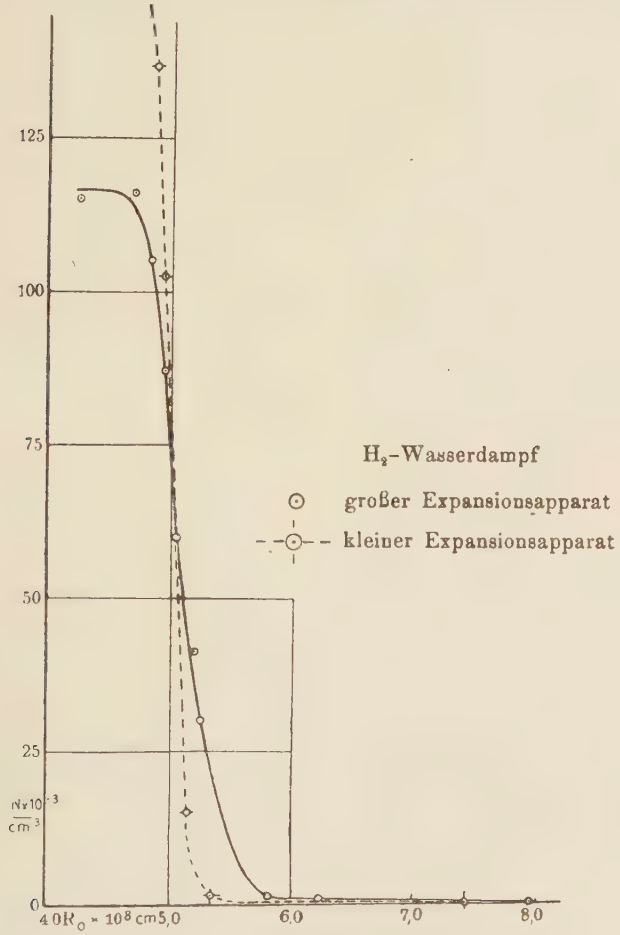

Fig. 8.

wie die Tab. 9 und die Figg. 8 und 8 a zeigen, nach kleineren Expansionen hin verschoben. Sowohl die Tröpfchengrenze als auch die Lage der ungefähren Nebelgrenze waren diesmal in völliger Übereinstimmung mit den in Luft und Kohlen-

säure erhaltenen Werten. Nur die Zahl der Tröpfchen war für gleiche Abszissen kleiner, was auf geringere Trägerzahl wegen geringerer Absorption der Erdstrahlung zurückzuführen ist.

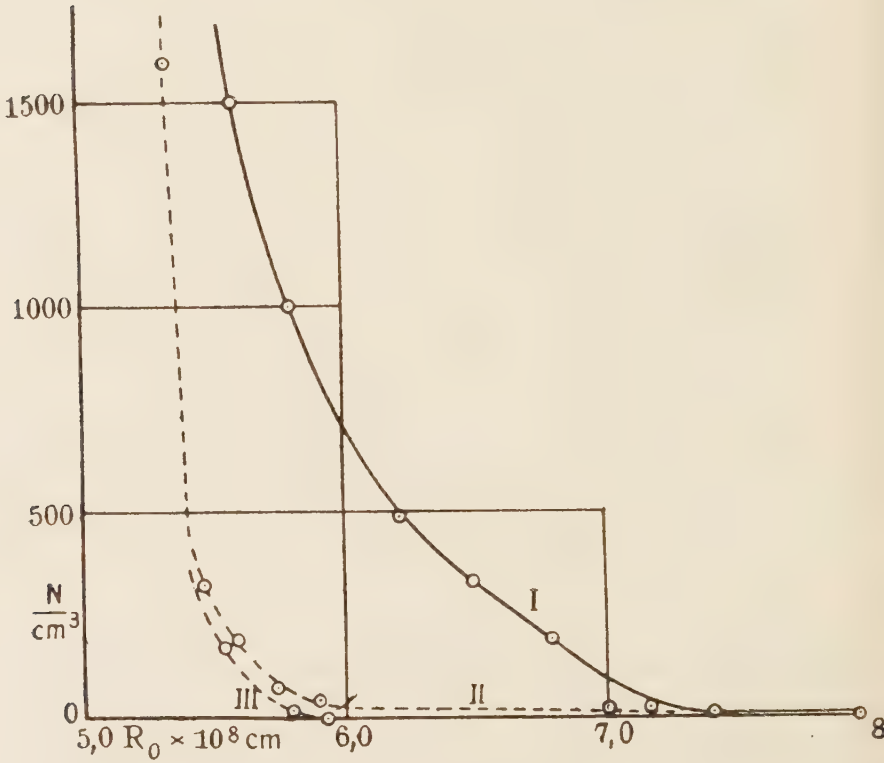

Fig. 8 a. H_2—Wasserdampf.

I grosser Expansionsapparat, feldfreier Raum.
II kleiner Expansionsapparat, feldfreier Raum.
III kleiner Expansionsapparat, in elektrischem Feld.

Dieser Schluss wird durch direkte Feldversuche bestätigt. Dieselben wurden zwar nur mit der kleineren Röhre ausgeführt, können aber trotz der Unrichtigkeit in den Absolutwerten die relative Änderung der Tröpfchenzahl durch das Feld mit genügender Annäherung erkennen lassen. Wie man

Tabelle 9.

Wasserstoff—Wasser. Grosser Apparat.
Expansion in feldfreiem Raum.

E	$\ddot{U}$	$R_0 . 10^8$ cm	$\frac{N}{cm^3}$
1,255	4,19	7,96	1
1,273	4,85	7,41	5
1,280	4,99	7,17	18
1,296	5,55	6,78	190
1,321	6,02	6,50	320
1,341	6,68	6,22	490
1,366	7,62	5,81	1 000
1,375	8,30	5,60	1 500
1,410	9,94	5,25	30 000
1,417	10,10	5,20	41 200
1,428	10,60	5,05	60 000
1,443	11,26	4,95	87 200
1,456	12,10	4,83	105 100
1,481	13,55	4,70	116 100
1,499	15,73	4,24	115 000

sieht (Kurve III), ist der Feldeinfluss, wie zu erwarten, nur gering.

Vergleicht man die Ordinaten in den Wasserstoff- bzw. Luftkurven für $R_0 = 6{,}35$ — wie bei Kohlensäure —, so erhält man ein Verhältnis Luft : Wasserstoff = ca. 2,6. Würde man dasselbe Verhältnis berechnen, wenn die Trägerbildung proportional den Molekulargewichten angenommen wird, so würde der Wert von ca. 3,8 erhalten werden. Aus Messungen über die Trägererzeugung der Röntgenstrahlen in Wasserstoff ergibt sich aber, dass in Wasserstoff eine grössere Trägererzeugung stattfindet, als nach dem Molekulargewicht zu erwarten wäre, ganz ebenso wie bei der Trägerbildung durch Kathodenstrahlen. Genaue Daten sind allerdings für unseren

Fall nicht bekannt. Nimmt man nach bisheriger Kenntnis den Faktor zu ca. 2 an, so würde sich der Wert des obengenannten Verhältnisses mit dem direkt beobachteten übereinstimmend zu 2,56 berechnen.

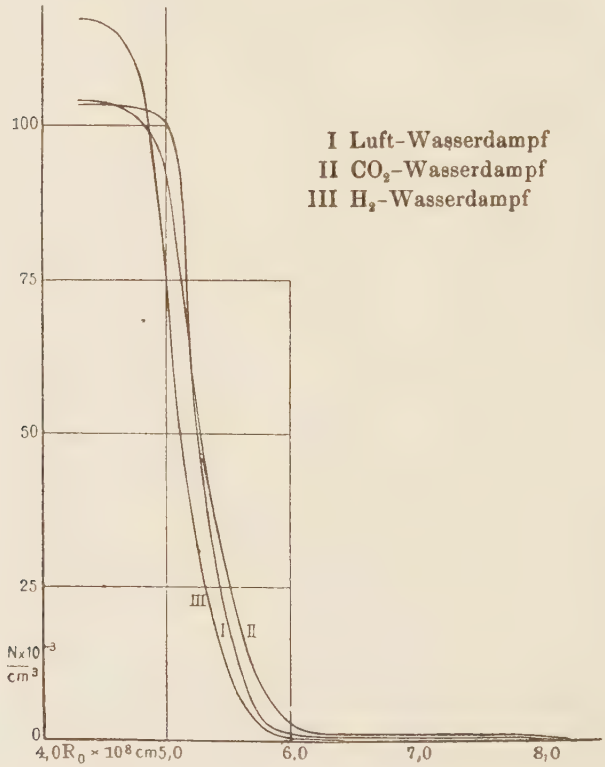

Fig. 9.

Die aus den vorhergehenden Versuchen gewonnene Vorstellung über die Einflusslosigkeit des Gases bei der Kernbildung wird also durch diese letzten Versuche voll bestätigt. Zwar ist die Übereinstimmung der Wasserstoffkurve mit den anderen, wie Fig. 9 erkennen lässt, nicht gleich gut. Es ist aber ohne Zweifel anzunehmen, dass vielleicht immer noch nicht aller Einfluss der so abnorm hohen Wärmeleitungs-

fähigkeit dieses Gases beseitigt war, wodurch sich die Verschiebung der Kurve ohne weiteres erklären liesse.

Dass bei den anderen Gasen der Einfluss der Wärmeleitung die gewonnenen Ergebnisse nicht fälschte — wegen der geringeren Grösse der Wärmeleitung in diesen Fällen —, ist durch besondere Versuche mit demselben Apparat für Luft nachgewiesen worden, wie bereits früher erwähnt. Ein solcher Einfluss der Grössenverhältnisse des Beobachtungsraumes ist in der bisherigen Literatur kaum besonders berücksichtigt worden. Das eigentümliche Verhalten des Wasserstoffs in den Versuchen von Hrn. Wilson findet jetzt ohne weiteres seine Erklärung. In dem Apparat von Wilson, der noch kleiner war als der hier benutzte, wurde ungefähr derselbe Wert der Tröpfchengrenze gefunden wie hier im kleineren Apparat. In einigen Fällen wurde sogar keine Kondensation für $E < 1{,}36$ beobachtet.

2. Expansionen mit Äthylalkoholdampf.

a) Äthylalkoholdampf in Luft.

Nachdem durch das Bisherige erwiesen ist, dass weder das benutzte Gas noch etwaige fremde Dampfspuren von wesentlichem Einfluss auf die Kerngrösse waren, danach also die Kerne offenbar aus Molekülen der Flüssigkeit bestehen, wurde nun die letztere variiert. Es wurde zunächst Äthylalkohol gewählt, eine Flüssigkeit, deren Dampf wohl nächst dem Wasserdampf am besten bisher untersucht ist.

Für die Expansion in Luft wurde der kleinere Apparat mit einem ziemlich kleinen Glasstempel benutzt, da nur relativ kleine Expansionen erforderlich werden. Die Luft wurde in einem Phosphorsäureturm gut getrocknet. Auch war, um jede Wasserdampfspur fern zu halten, das Rohr *s* (Fig. 1) mit einem Phosphorsäureturm verbunden, so dass die Flüssigkeit nach der Einführung in den Apparat vor Wasserdampf vollständig geschützt war. Der Apparat wurde von den Versuchen mehrmals mit Alkohol ausgespült und getrocknet.

Der als vollständig wasserfrei bezogene Alkohol wurde wiederholt mit wasserfreiem $CuSO_4$ ausgeschüttelt. Es war wohl dabei kein Zweifel, dass die benutzte Flüssigkeit möglichst wasserfrei war und auch so verblieb.

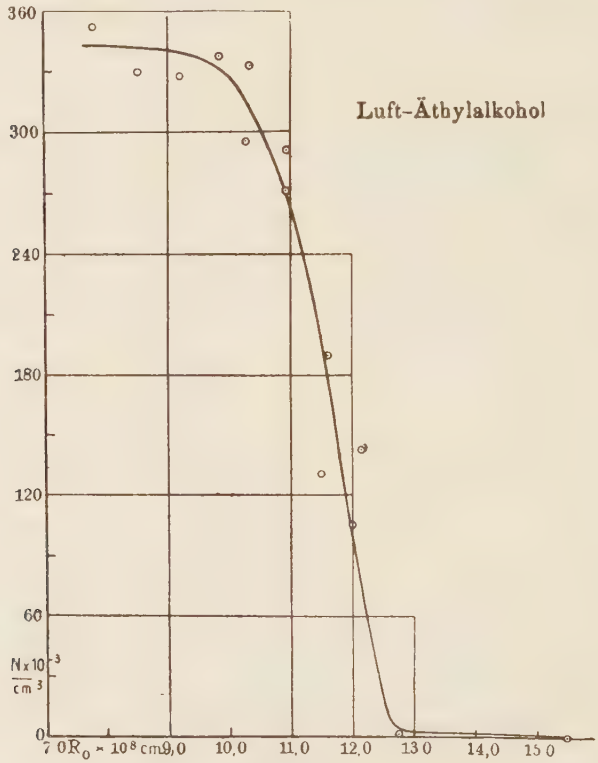

Fig. 10.

Die Expansionsversuche wurden sowohl in feldfreiem Raume als im elektrischen Felde ausgeführt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 10 und den Figg. 10 und 10a wiedergegeben. Wie man sieht, und wie bekannt ist, sind die hier benutzten Expansionen viel kleiner als bei Wasserdampf. Es zeigt sich hier eine niedrige Tröpfchen- und Nebelgrenze als bei Hrn. Przibram und

Tabelle 10.

Luft—Äthylalkohol.

E	$\ddot{U}$	$R_0 \cdot 10^3$ cm	N cm^3
		In feldfreiem Raum.	
1,143	1,94	15,50	1
1,150	2,00	15,23	17
1,155	2,03	14,83	100
1,161	2,07	14,27	225
1,168	2,15	13,90	380
1,178	2,23	13,40	780
1,188	2,38	12,75	1 400
1,200	2,45	12,00	105 400
1,200	2,46	12,15	143 000
1,219	2,69	11,61	190 000
1,214	2,70	11,50	130 000
1,210	2,64	10,96	264 000
1,212	2,65	10,90	246 000
1,233	2,75	10,33	332 000
1,235	2,91	10,27	295 000
1,252	3,00	9,85	337 000
1,254	3,15	9,18	328 000
1,274	3,41	8,52	330 000
1,280	3,57	7,80	354 000
		Elektrisches Feld 330 Volt/cm.	
1,175	2,25	14,30	< 1
1,179	2,27	13,94	14
1,184	2,31	13,20	45
1,190	2,40	12,83	500
1,195	2,43	12,40	800

Donnan,[1] und zwar $E = 1{,}145$ bzw. $1{,}190$ gegen $E = 1{,}170$ bzw. $1{,}220$ bei Hrn. Przibram und $E = 1{,}20$ bzw. $1{,}25$ bei Hrn. Donnan. Während sich die Werte des Hrn. Przibram

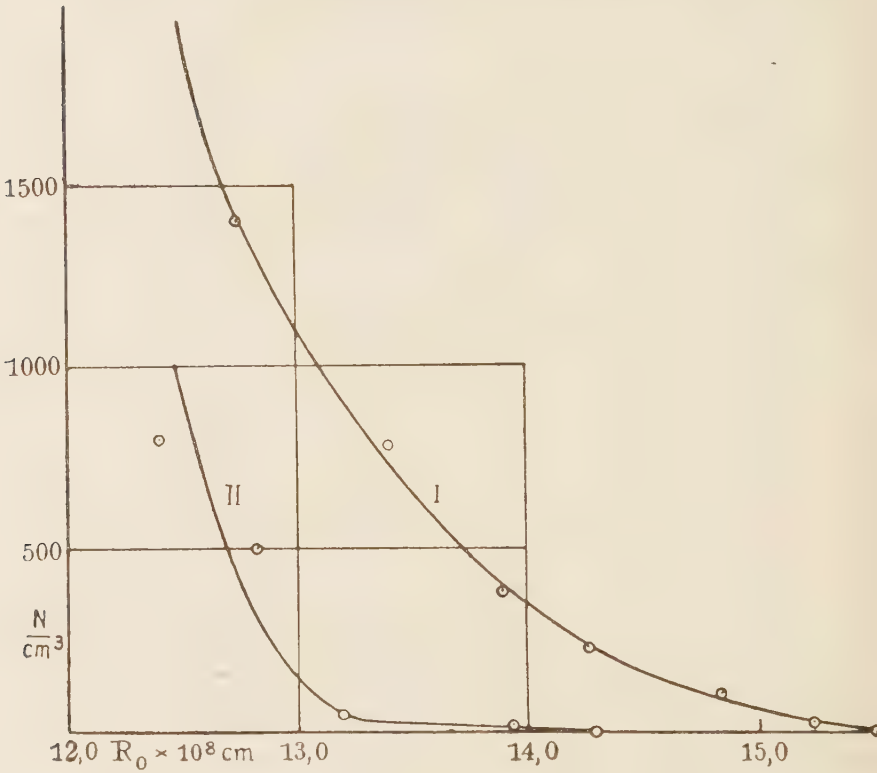

Fig. 10 a.

Luft—Äthylalkohol.

I in feldfreiem Raum

II im elektrischen Feld

wohl wieder, wie früher hervorgehoben (vgl. II, 1), durch nicht genügend adiabatische Ausdehnung erklären, könnte die Abweichung der Donnanschen Werte, dessen Apparat im wesentlichen mit dem unserigen identisch ist, durch Vor-

[1] F. G. Donnan, Phil. Mag. **3**, p. 305. 1902.

handensein geringer elektrischer Felder erklären, da eine Erdung nicht benutzt worden zu sein scheint. Den erheblichen Einfluss sehr schwacher Felder haben bereits unsere früheren Angaben für Wasser gezeigt. Den Einfluss eines starken Feldes auf die gesamte Kernverteilung zeigt Kurve II in Fig. 10 a.

Beide Alkoholkurven haben ähnlichen Verlauf wie bei Wasser, sind aber erheblich nach grösseren Abszissenwerten verschoben, was ein direkter Beweis für den Einfluss der Flüssigkeit auf die beobachtbare Kerngrösse ist.

Betrachtet man die Zahl der pro Kubikzentimeter festgelegten Träger, die man erhält durch Subtraktion der Ordinaten der beiden Kurven (Fig. 10 a) für den Abszissenwert, bei dem die Feldkurve beginnt, steil zu laufen (bei $R_0 =$ ca. 13,2), so kommt man nahe zur selben Zahl, welche in Wasserdampf festgelegt worden war. Da die Dichte des Dampfgemisches Luft—Dampf in beiden Fällen nur um ca. 4 Proz. verschieden ist, so könnte im wesentlichen auch nur ein Unterschied der Trägerzahl um diesen Relativbetrag erwartet werden.

Bezüglich der Kurve in Fig. 10, die die Verteilung der kleineren ungeladenen Kerne darstellt, erscheinen die Abweichungen der Einzelergebnisse untereinander in einigen Fällen relativ gross. Der Grund dafür ist in der Berechnung der Abszissen zu suchen und nicht in der Festlegung der Ordinaten. Die Variationen der Dampfspannung sind hier nämlich ziemlich gross. Auch liegen die benutzten Übersättigungen alle unter 3,5, weshalb die Variationen des Ausdruckes $\log p'/p$ von erheblichem Einfluss auf die berechneten R_0 sein können. Immerhin sind die Werte der graphischen Interpolation als genügend sichergestellt zu betrachten.

Wie man sieht, geht auch die Alkoholkurve mit wachsender Übersättigung nach einem Grenzwert der Kernzahl, die hier ca. 340 000 pro Kubikzentimeter erreicht, während bei Wasserdampf ca. 100 000 pro Kubikzentimeter festzustellen war. Es ist also bei Äthylalkohol sowohl eine Vergrösserung

als eine Vermehrung der Kerne gegenüber Wasser zu erkennen.

Eine genauere Verwertung der Ergebnisse wird im theoretischen Teil (B) gegeben.

b) Alkoholdampf in Wasserstoff.

Nach diesen Versuchen wurde Wasserstoff in den Apparat eingeführt und analoge Versuche unter denselben Vorsichtsmassregeln, die früher angegeben sind, angestellt. Es wurde

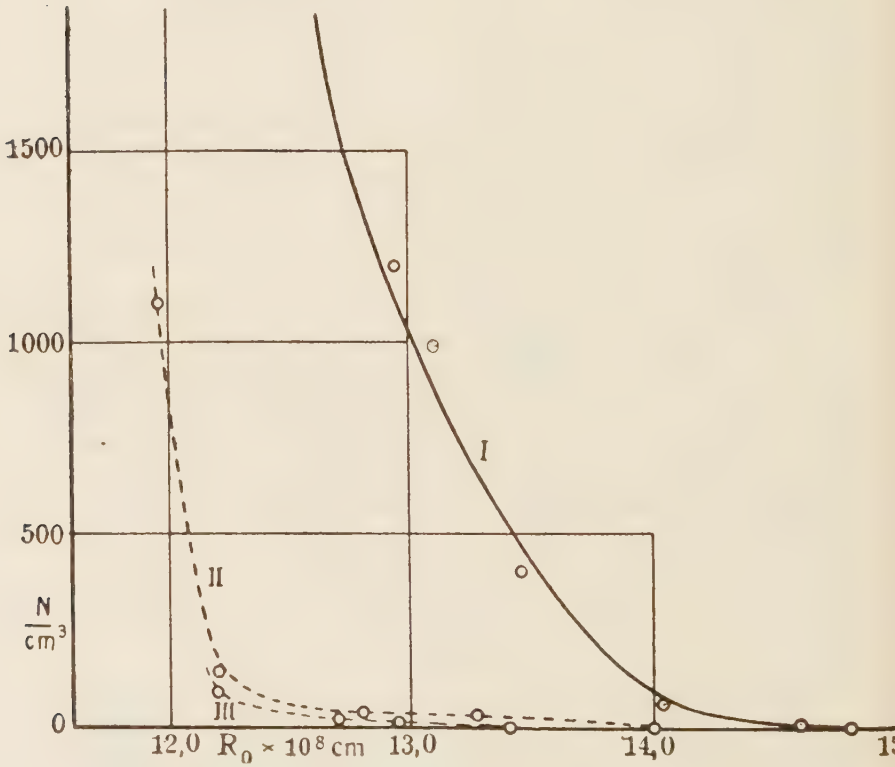

Fig. 11. H_2—Äthylalkohol.

I grosser Expansionsapp., ohne Feld,
II kleiner Expansionsapp., ohne Feld,
III kleiner Expansionsapp., mit Feld.

Tabelle 11.

Wasserstoff—Äthylalkohol.

E	$\ddot{U}$	$R_0 \cdot 10^{+8}$ cm	$\frac{N}{cm^3}$
		Kleiner Apparat.	
		In feldfreiem Raum.	
1,155	2,04	14,01	< 1
1,171	2,16	13,27	30
1,180	2,25	12,80	32
1,193	2,37	12,20	140
1,201	2,46	11,96	1 100
		Elektrisches Feld 330 Volt/cm	
1,166	2,13	13,40	< 1
1,173	2,21	12,95	11
1,180	2,26	12,71	23
1,192	2,36	12,20	90
		Grosser Apparat.	
		In feldfreiem Raum.	
1,146	1,96	14,80	< 1
1,150	1,98	14,60	4
1,157	2,04	14,04	60
1,165	2,11	13,46	400
1,173	2,18	12,94	1 200
1,195	2,41	12,20	Nebel

hierfür zunächst der kleine Apparat benutzt, da es nicht unwahrscheinlich erschien, dass wegen der kleinen Expansionen, die bei diesem Alkoholdampf stets benutzt wurden, die obengenannte Wirkung der grossen Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs hier weniger zum Vorschein kommen würde.

Es wurden Versuche sowohl in feldfreiem Raume als in elektrischem Felde ausgeführt.

Die hierbei erhaltenen Resultate sind in Tab. 11 und Fig. 11 ersichtlich. Die beiden Kurven sind deutlich verschoben im Vergleich mit den entsprechenden Kurven in Luft, was wieder auf den störenden Einfluss der Wärmeleitung hindeutet. Um diesen Einfluss auch hier näher zu untersuchen, wurde der grössere Apparat benutzt und dieselben Versuche wiederholt. Auch hier ist der Unterschied zwischen den in beiden Röhren beobachtenden Kurven auffallend, wie wir früher bei Wasserdampf konstatiert haben. Die letzterhaltene Kurve verläuft im Anfang unterhalb der entsprechenden Luftkurve, was im Einklang mit der kleineren Trägerzahl steht, wie schon bei den Versuchen mit Wasserdampf erläutert ist. Die betreffende Kurve schliesst sich auch in dem Gebiet, in dem nach unserer Vorstellung alle Träger abgefangen sind, an die früher erhaltene Luftkurve gut an.

Was die Zahl der festgelegten Träger in diesem Gas—Dampfgemisch betrifft, so ist sie dieselbe wie in H_2—Wasserdampf, was auch sehr wohl zu erwarten war. Die Vergrösserung der Trägerzahl im Gleichgewichtszustand, welche man infolge der grösseren Dichte des Alkoholdampfes erwarten könnte, ist auch hier zu gering, um besonders beobachtet werden zu können (vgl. oben a).

Es wird erneut die im vorigen gewonnene Vorstellung von der Einflusslosigkeit des Gases auf die Kernbildung durch die vorstehenden Versuche bestätigt.

3. Expansionen mit Benzoldampf.

Es wurde jetzt noch eine Flüssigkeit gewählt. Da aus Kapillaritätsversuchen bekannt ist, dass das Benzol als eine einheitliche Flüssigkeit zu betrachten ist, konnte es von Interesse sein, die Kondensation in diesem Dampfe zu untersuchen.

Der benutzte kleinere Apparat wurde nach den Alkoholversuchen besonders sorgfältig gereinigt und getrocknet; die Versuche wurden unter den im übrigen bekannten Bedingungen ausgeführt. Auch wurde wie bei Äthylalkohol durch

Phosphorsäuretürme dafür gesorgt, dass keine Wasserdampfspuren mit der Luft in den Apparat eingeführt wurden. Besondere Sorgfalt der Reinigung des Apparates zeigte sich hier erforderlich, da bei den hier notwendigen, relativ grossen Expansionen fremde Kerne eine merkliche Störung bringen können. In der Tat blieben die Messungen erst nach mehrfacher Reinigung in befriedigender Übereinstimmung untereinander.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 12 und Fig. 12 dargestellt.[1]

Tabelle 12.

Benzol—Luft.

E	$\ddot{U}$	$R_0 . 10^8$ cm	$\frac{N}{cm^3}$
1,287	—	—	2—3
1,468	—	—	2—3
1,516	5,52	2,73	30
1,558	6,55	1,64	300
1,606	7,72	1,48	330
1,679	8,87	1,39	830
1,751	10,85	1,16	192 000
1,914	18,4	1,02	200 000
2,036	27,4	0,94	185 000

Wie ersichtlich ist, beginnt eigentümlicherweise schon bei $E =$ ca. 1,25 eine ganz kleine Zahl (< 2—3 pro Kubikzentimeter) von Kernen kondensierend zu wirken, deren Zahl bis $E =$ ca. 1,50 konstant bleibt. Diese wenigen Kerne können kaum von Verunreinigungen der Flüssigkeit oder der Glaswände herrühren; denn die Kerne kamen auch, nachdem der Apparat wiederholt auseinander genommen und sorgfältig

[1] Es ist bemerkenswert, dass die R_0 in Tab. 12 sämtlich kleiner sind als der Wert des Radius *eines* Benzolmoleküls.

gereinigt war, immer wieder zum Vorschein. Erst bei $E =$ ca. 1,50 fängt die Kernzahl an mit der Übersättigung zu steigen. Ungefähr derselbe Wert ist von Hrn. Donnan als »Tröpfchengrenze» angegeben worden. Hr. Przibram gibt hierfür den Wert $E = 1{,}64$ an. Auch der von Hrn. Donnan

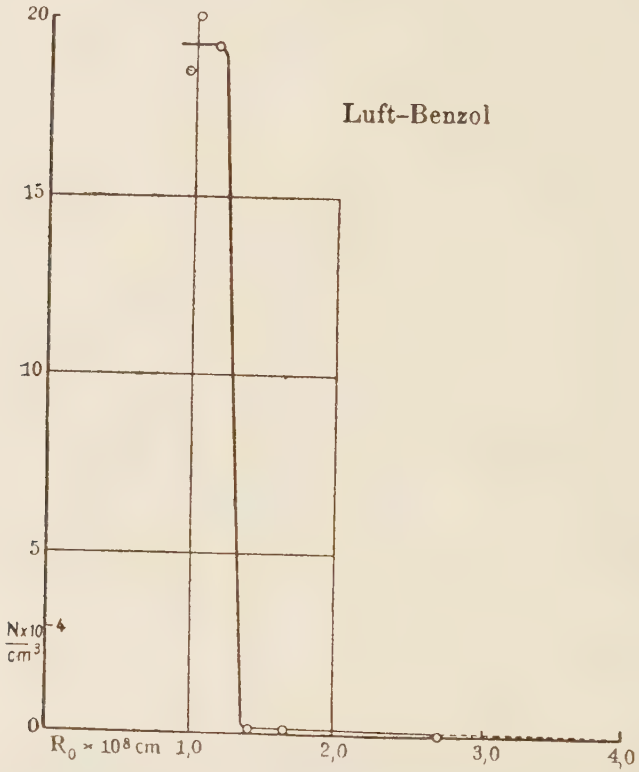

Fig. 12.

gefundene Wert der »Nebelgrenze», $E = 1{,}78$, liegt dem hier gefundenen, $E = 1{,}74$, ziemlich nahe. Hr. Przibram dagegen hat mit seinem Apparat keine Nebelkondensation hervorbringen können. Aus seinen Angaben (l. c.) für Aceton ($E = 2{,}01$) geht hervor, dass Expansionen von dieser Grösse mit dem benutzten Apparat wohl ausführbar waren. Es muss

daher vermutet werden, dass der Mangel an genügend adiabatischer Ausdehnung, auf den wir bereits früher hingewiesen haben, die Ursache für das Nichtauftreten des Nebels in diesem Apparat war.

Die über die »Nebelgrenze» hinaus ausgeführten Versuche lassen schliessen, dass die kleinen in grosser Zahl vorhandenen Kerne im Benzoldampf in ihrer Grösse überraschend einheitlich sind. Hier kann man wirklich von einer scharfen Nebelgrenze reden, was bei den vorher untersuchten Dämpfen nicht der Fall war.

Um uns noch besonders zu versichern, dass auch beim Benzol die beobachteten Kerne mindestens in der ganz überwiegenden Hauptmenge als Bestandteile dieser Substanz anzusehen sind, und auch fremde Stoffe, deren Gegenwart durch die anfängliche Unregelmässigkeit der Erscheinung angezeigt schien, in den endgültigen Beobachtungen ohne Einfluss sind, wurden auch hier sorgfältige Reinigungsversuche analog den früher bei Wasser beschriebenen ausgeführt. Das Benzol wurde durch hohe Quecksilbersäulen von den Verschlussteilen der Röhre, die Dämpfe abgeben konnten, getrennt, dann zusammen mit dem ganzen Apparat mittels eines Dampfstrahles stark erhitzt, während kältegereinigte Luft den Beobachtungsraum durchströmte. Die mit mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens durchgeführten Expansionsversuche führten indes zu einem mit dem oben genannten völlig übereinstimmenden Ergebnis. Wir müssen danach die Einflusslosigkeit fremder Bestandteile auch hier als nachgewiesen betrachten.

4. Expansionen mit Methylalkoholdampf.

Die Flüssigkeit wurde jetzt abermals variiert, und zwar wurde Methylalkohol gewählt, da es von besonderem Interesse sein könnte, die Resultate, die diese Versuche geben würden, mit den früher mit Äthylalkohol erhaltenen zu vergleichen.

Diese Versuche wurden mit einem neuen Apparat ausgeführt, welcher von derselben Form und denselben Dimensionen, wie dem im vorigen beschriebenen, kleineren, war.

Das benutzte Alkohol wurde in gebräuchlicher Weise andauernd über Kalk destilliert und unter besonderen Vorsichtsmassnahmen in den Apparat eingesaugt, so dass die Flüssigkeit nur mit durch Phosphorsäure getrockneter Luft in Berührung kam. Sonst wurde bei diesen Versuchen wie unter 2 a) verfahren, so dass das Methylalkohol wärend der Versuche wohl möglichst gut vor Wasserdampf geschützt war.

Tabelle 13.

Luft—Methylalkohol.

E	$\dot{U}$	$R_0 \cdot 10^8$ cm	$\frac{N}{\text{cm}^3}$
1,223	2,70	7,90	< 1
1,230	2,77	7,71	16
1,233	2,79	7,62	24
1,241	2,89	7,42	115
1,249	3,00	7,18	410
1,254	3,06	7,05	650
1,259	3,12	6,91	1 050
1,264	3,20	6,80	1 500
1,310	3,91	6,22	40 000
1,337	4,28	6,03	62 000
1,337	4,35	5,92	104 000
1,360	4,82	5,70	106 000
1,370	5,04	5,38	157 000
1,373	5,12	5,25	161 000
1,401	5,69	4,67	156 000
1,421	6,12	4,29	171 000
1,438	6,52	4,12	162 000
Elektrisches Feld 75 Volt/cm.			
1,242	2,90	7,40	< 1
1,249	3,01	7,21	15
1,255	3,08	7,03	67
1,260	3,12	6,92	160

Die Ergebnisse dieser Versuche, die in feldfreiem Raum und im elektrischen Feld ausgeführt wurden, sind in Tab. 13 und Figg. 13 und 13 a ersichtlich.

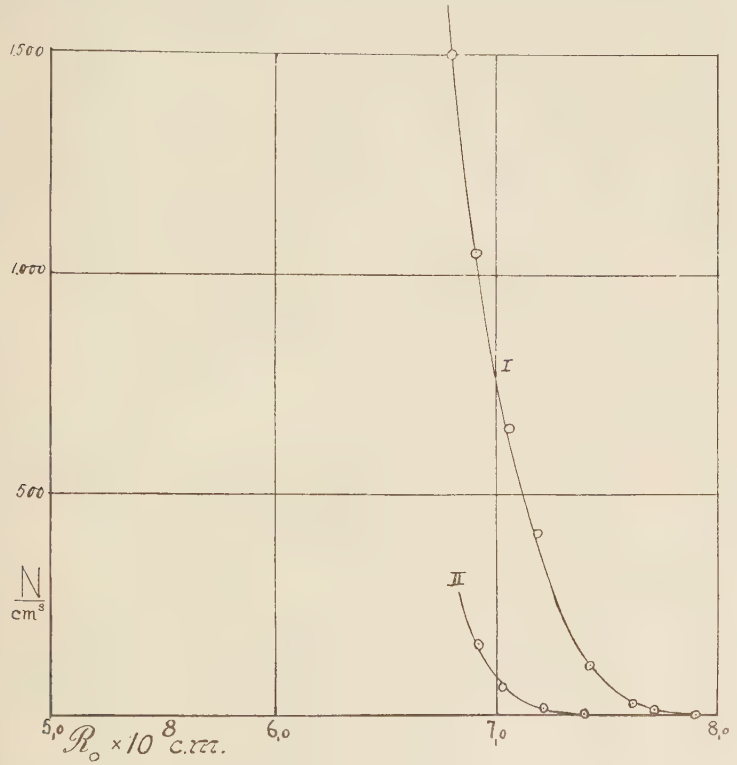

Fig. 13.

Luft—Methylalkohol.
I in feldfreiem Raum;
II im elektrischen Feld.

Wie bekannt ist, sind die Expansionen, die hier erforderlich waren, grösser als bei Äthylalkohol. Es wurde die Tröpfchengrenze $E = 1{,}22$ und Nebelgrenze $E =$ ca. $1{,}31$ gefunden. Für diese Grössen gibt Hr. Przibram die Werte $E = 1{,}25$ bzw. $E = 1{,}35$ an, also kleinere Werte als bei Wasserdampf. Hr. Donnan dagegen hat die Werte $E = 1{,}32$

bzw. $E = 1{,}42$ gefunden, die beide grösser sind als die entsprechenden bei Wasserdampf. Wahrscheinlich gilt auch hier, was oben über Fehlerquellen gesagt worden ist (vgl. 2 a).

Ermittelt man wie im vorigen (hier für $R_0 =$ ca. 7,0) die Zahl der Träger pro cm³, erhält man beinahe dieselbe Zahl,

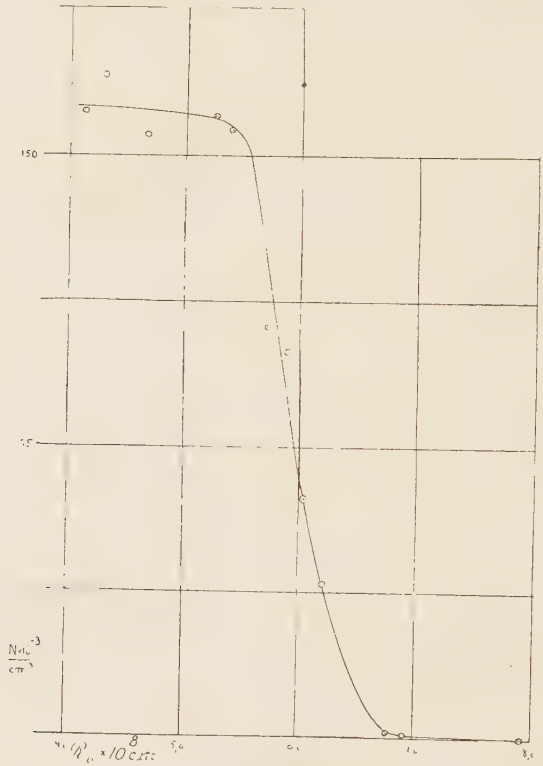

Fig. 13 a.

Luft—Methylalkohol.

die in Äthylalkoholdampf gefunden wurde. Da die Beobachtungsort jetzt eine andere war, zeigt die nahe Übereinstimmung der beiden Zahlen, dass die Trägerbildung in der Atmosphäre an den beiden Beobachtungsorten nicht sehr verschieden ist.

Wie in Fig. 13 a ersichtlich ist, geht auch die jetzt erhaltene Kurve mit steigender Übersättigung nach einem Grenzwert. Die maximale Kernzahl pro cm^3 beträgt hier ca. 160 000, während in Wasserdampf ca. 100 000, in Äthylalkoholdampf ca. 340 000 und in Benzoldampf ca. 190 000 gefunden wurden.

Ferner ist zu bemerken, dass die Kurve in Fig. 13, welche die Verteilung der grossen, geladenen Kerne wiedergibt, in Vergleich mit der entsprechenden Kurve für Äthylalkohol, wesentl ch nach kleineren Abszissen-werten hin verschoben ist. Man erblickt in dieser Tatsache den früher festgestellten, ausschlaggebenden Einfluss des Dampfes bei der Kernbildung.

5. Expansionen mit Propylalkoholdampf.

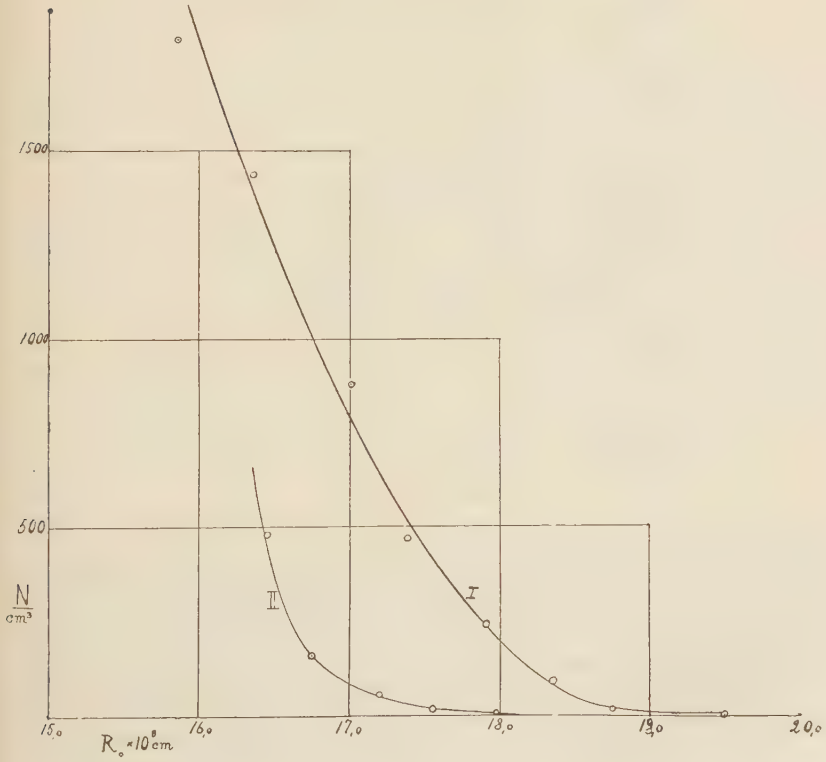

Fig. 14.

Zuletzt wurde noch eine Flüssigkeit untersucht, n-Propylalkohol. Die Versuche wurden mit demselben Apparat wie in 4) ausgeführt; sonst wurde jetzt in genau derselben Weise wie bei den soeben beschriebenen Versuchen verfahren.

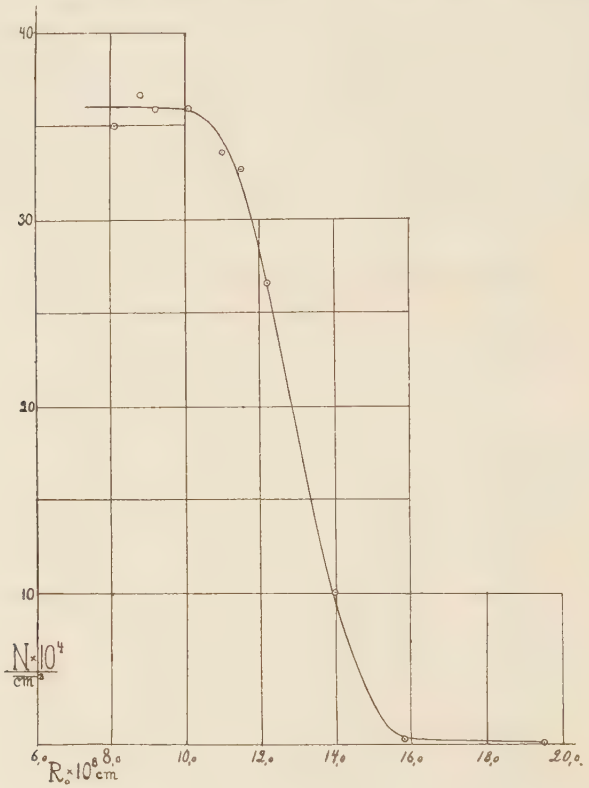

Fig. 14 a.

Tab. 14 und Figg. 14 und 14 a geben die dabei erhaltenen Resultate wieder. Für die »Tröpfchengrenze» bzw. »Nebelgrenze» wurde die Werte 1,164 bzw. ca. 1,20 gefunden. Auch für diesen Dampf gibt Hr Przibram grössere Werte an.

Die Kurve in Fig. 14 ist gegenüber die entsprechende für Methyl- und Äthylalkoholdampf noch weiter nach grösseren R_0-Werten verschoben, was nach der im Vorigen ge-

Tabelle 14.

Luft—Propylalkohol.

E	$\ddot{U}$	$R \cdot 10^8$ cm	N cm^3
	In feldfreiem Raum		
1,164	2,75	19,51	1
1,169	2,84	18,76	16
1,173	2,87	18,35	90
1,177	2,90	17,90	240
1,179	2,95	17,38	470
1,180	3,01	17,00	880
1,188	3,15	16,34	1 440
1,193	3,23	15,18	>1 800
1,210	3,51	14,00	101 000
1,231	3,93	12,22	266 000
1,245	4,21	11,54	327 000
1,251	4,35	11,00	336 000
1,264	4,61	10,06	359 000
1,277	4,85	9,20	359 000
1,283	4,96	8,80	367 000
1,293	5,15	8,10	350 000
	Elektrisches Feld 75 Volt/cm		
1,176	2,90	17,98	1
1,178	2,94	17,55	18
1,182	3,03	17,20	55
1,185	3,08	16,74	160
1,188	3,13	16,45	480

wonnenen Vorstellung über den Bau der Kerne zu erwarten war. Ferner ist die gefundene Zahl der geladenen Kerne pro Kubikzentimeter beinahe dieselbe wie bei Methylalkoholdampf. Der Unterschied der Gesamtdichte des Gas-dampfgemisches bei den zwei letzten Dämpfen war wohl auch jetzt zu gering, um die Trägerzahl in Gleichgewicht merklich beeinflussen zu können (vgl. S. 55).

Die asymptotische Annäherung der Kurve in Fig. 14 a an einen Grenzwert der Kernzahl, ist auch hier wiederzufinden, eine Tatsache, die also in allen hier untersuchten Dämpfen festgestellt worden ist. Die maximale Kernzahl ist sogar grösser als bei Äthylalkohol. Vergleicht man diese Zahl für die benutzten Alkohole, findet man, dass sie mit zunehmendem Molekülargewicht des Alkohols steigt. Dies gilt auch, wenn man die prozentischen Zahlen vergleicht (vgl. B 2).

B. Theoretischer Teil.

1. Allgemeines.

Wir haben jetzt die neuen Gesichtspunkte darzulegen, welche uns ermöglichen, die in unseren Kondensationsversuchen auftretenden Kerne bezüglich ihrer Grössenverteilung und Natur genauer zu untersuchen. Wir betrachten dabei besonders die neue Theorie von Hrn. Lenard, die schon in der Einleitung kurz besprochen war.

Nach dieser Theorie gilt für die zur Dampfkondensation führenden Übersättigungen die folgende Beziehung:[1]

$$p' = \frac{O_1}{O}\, p\, e^{\frac{2\alpha'\sigma}{psR}}, \tag{1}$$

oder

$$\log \frac{p'}{p} = \frac{2\alpha'\sigma}{psR} - \log \frac{O}{O_1}.$$

Der Quotient O_1/O bedeutet das Verhältnis der verdampfbaren Oberfläche zur Gesamtoberfläche des Tropfens. p ist die Dampfspannung über einer ebenen Oberfläche, p' die mit dem Tropfen vom Radius R bei gleicher Temperatur im Gleichgewicht befindliche Dampfspannung, σ und s das

[1] P. Lenard: »Probleme komplexer Moleküle», Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1914 (in 3 Teilen). Teil I. p. 10. Gl. (3).

spezifische Gewicht des gesättigten Dampfes bzw. der Flüssigkeit bei derselben Temperatur, α' die an dem betreffenden Tropfen wirklich statthabende Oberflächenspannung. Diese letztere ist gegen die normale, an ebener Oberfläche zu beobachtende Spannung α verändert, so dass $\alpha' = n\alpha$, wo n Funktion von S und R ist (vgl. weiter unten.)

Die obige Gleichung unterscheidet sich demnach von der W. Thomsonschen Formel

$$\log \frac{p'}{p} = \frac{2\alpha\sigma}{p s R_0} \tag{2}$$

durch das negative Glied mit dem Verhältnis O/O_1 und die veränderliche Oberflächenspannung $n\alpha$. Während in der W. Thomsonschen Theorie keine Annahmen über den Bau des Kernes gemacht werden, ja überhaupt sein Vorhandensein nicht als wesentlich auftritt und daher seine Wirkung bei der Kondensation auch gar nicht berücksichtigt wird, setzt sich bei Hrn. Lenard der Tropfenradius R aus $S + xr$ zusammen, wo S der Radius des Kernes[1] — des komplexen Moleküls — ist und xr die Dicke umgelagerter Flüssigkeitsmolekülschichten vom Einzelmolekülradius r.

Das Verhältnis O_1/O ist für grössere Radien, $R > S + 4r$, sehr nahe 1. Für $R = S$ muss dieses Verhältnis seiner Bedeutung nach = 0 sein. Es erscheint nach Hrn. Lenard[2] bis zur Grenze $R = S + 2r$ herab, die Annahme $O_1/O = 1$ als Annäherung zulässig. Für $S + 2r > R > S$ muss dann O_1/O rasch sinken bis zu Null. Nach Gleichung (1) muss demnach für ca. $R = S + r$ die Übersättigung $p'/p = 1$ werden, d. h. der Tropfen ist im Gleichgewicht über ebener Oberfläche. Auch folgt wegen des unterhalb $R = S + 4r$ eintretenden Sinkens von O_1/O, dass irgendwo zwischen $S + r$ und $S + 4r$, also in der Gegend von ca. $R = S + 3r$, p'/p ein Maximum haben muss.

[1] Im folgenden wird unter »Kern» immer das komplexe Molekül verstanden, welches, durch die Kondensation mit einer Hülle von Flüssigkeitsmolekülen umgeben, den Tropfen bildet.

[2] l. c. III. p. 42.

Die Gleichgewichtsdampfspannung p' hat demnach folgenden ungefähren Verlauf (vgl. Fig. 14).[1] Sie ist sehr nahe Null, wenn die Kerne unbedeckt sind, steigt aber schnell an, wenn Flüssigkeitsmoleküle den Kern bedecken, und erreicht bald ein Maximum für ca. $R = S + 3r$. Von da ab, bei vergrössertem Tropfenradius, sinkt p' wieder, und zwar dann angenähert nach der W. Thomsonschen Gleichung, weil, wie gesagt, bei grösseren Radien der zweite Summand zurücktritt.[2]

Der Gesamtverlauf der Dampfspannung p' als Funktion des Tropfenradius R ist demnach qualitativ derselbe wie nach der Theorie der Herren J. J. Thomson und Warburg (vgl. Einleitung). Es erklärt daher dieser Verlauf in derselben Weise, wie es qualitativ von jener Theorie her bereits bekannt ist, die Tatsache, dass bei allmählich steigender Übersättigung die Radien der um den Kern gebildeten Tröpfchen allmählich wachsen, bis eine gewisse maximale Übersättigung erreicht wird, entsprechend dem Gipfel der punktierten Kurven in Fig. 14, worauf dann, da nun p' sinkt, wenn R wächst, die Kondensation spontan zunimmt bis zur sichtbaren Grösse des Tropfens und bis das Verhältnis $p'/p = 1$ eintritt.

Dass die quantitativen Verhältnisse bei der neuen Theorie infolge der gänzlich verschiedenen Grundannahmen wesentlich andere sind als bei der soeben zum Vergleich herangezogenen bekannten Theorie, und dass dabei die Erfahrung zugunsten der neuen Theorie entscheidet, wie Hr. Lenard[3] gezeigt hat, haben wir bereits in der Einleitung hervorgehoben.

Im folgenden wollen wir zeigen, zu welchen neuen Ergebnissen die Gleichung (1) in unserem Falle führt.

Es ist aus dem soeben erörterten Kondensationsverlauf

[1] Diese Figur ist in angenähert richtigen Grössenverhältnissen für Wasser gezeichnet.

[2] Es mag diese Beschreibung des Kondensationsvorganges etwas roh erscheinen; sie enthält aber eine genügende Menge von Einzelheiten, die — wie in den »Problemen komplexer Moleküle» gezeigt ist — mit vieler, sehr verschiedener Erfahrung gut in Zusammenhang stehen, so dass sie gesichert erscheinen, und sie genügen zu einer Lösung erster Annäherung.

[3] l. c. III. p. 46.

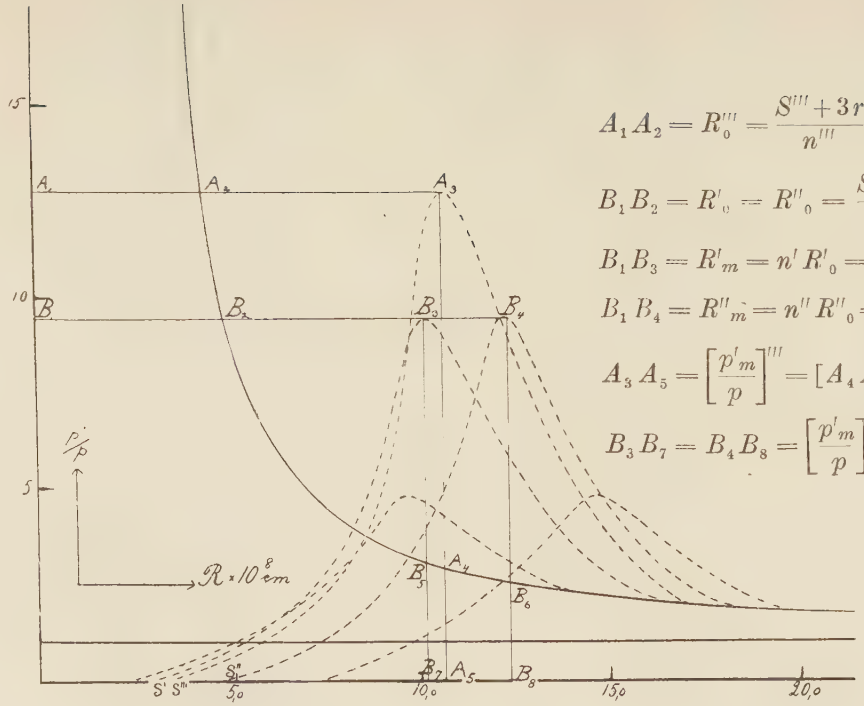

Fig. 15

$$A_1 A_2 = R'''_0 = \frac{S''' + 3r}{n'''}; \quad A_1 A_3 = R'''_m = n''' R'''_0 = S''' + 3r;$$

$$B_1 B_2 = R'_0 = R''_0 = \frac{S' = 3r}{n'} = \frac{S'' + 3r}{n''};$$

$$B_1 B_3 = R'_m = n' R'_0 = S' + 3r;$$

$$B_1 B_4 = R''_m = n'' R''_0 = S'' + 3r;$$

$$A_3 A_5 = \left[\frac{p'_m}{p}\right]''' = [A_4 A_5]^{n'''}$$

$$B_3 B_7 = B_4 B_8 = \left[\frac{p'_m}{p}\right]' = \left[\frac{p'_m}{p}\right]'' = [B_5 B_7]^{n'} = [B_6 B_8]^{n''};$$

bei allmählich steigender Übersättigung verständlich, dass für unsere Versuche von dem Gesamtverlauf der Dampfspannung p' mit dem Tropfenradius R, welcher durch Gleichung (1) gegeben ist, nur der Teil in Betracht kommt, welcher die maximale Übersättigung p'_m/p betrifft. Für dieses Maximum, wo $R = R_m = S + 3r$ ist, ist das Verhältnis O_1/O sehr nahe 1 und die Gleichung (1) nimmt somit folgende Form an:

$$\log \frac{p'_m}{p} = \frac{2\,n\,\alpha\,\sigma}{p\,s\,R_m}. \tag{3}$$

Mit dieser Gleichung haben wir im folgenden operiert.

Was zunächst die erforderliche Kenntnis der vergrösserten Oberflächenspannung $n\alpha$ betrifft, so ist folgendes zu bemerken. Da die Vergrösserung der Oberflächenspannung die Folge der grösseren Anziehungskräfte des Kernes auf die Moleküle der Oberfläche ist, so wird es von vorherein verständlich, dass n mit dem Radius S des Kernes variiert. Es ist auch verständlich, dass diese Anziehungskräfte auf die Moleküle der Oberfläche mit der Dicke xr der den Kern umgebenden Molekülschicht variieren muss. Die Vergrösserung der Oberflächenspannung ist somit Funktion sowohl von S als von x.

Die maximale Vergrösserung tritt nun nach Hrn. Lenard dann ein, wenn der Kern nur von *einer* Schicht Flüssigkeitsmolekülen mit dem Radius r umgeben ist. Diese maximale Vergrösserung kann nach einer von Hrn. Lenard angegebenen Formel angenähert berechnet werden.[1] In dieser Formel,

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = n_{\max.} = \mu \cdot \varepsilon^{\frac{1}{\mu}} \left\{ \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\lambda' p}{V} \log \frac{V}{v} \right\} \tag{4}$$

ist $p = 1{,}4 \cdot 10^{-16} \cdot \Theta$ dyn. cm^{-2}, V und v die Volumina des Kernes bzw. des Flüssigkeitsmoleküls, $\varepsilon = e^{S/2 \cdot \lambda'}$, $\mu = \lambda/\lambda'$, λ ein Wirkungssphärenmass — nicht der Radius der Wirkungssphäre selbst — für die komplexen Lösungsmoleküle gegenüber den Lösungsmittelmolekülen selbst, zwischen denen das Wirkungssphärenmass λ' herrscht. Nach Hrn. Lenard sind

[1] l. c. II, p. 9 u. f.

λ und λ' in erster Annäherung nur Funktionen der Molekülvolumina V und v und somit auch von S und r. Aus van der Waals' Gleichung ist abzuleiten, dass μ zwischen 1 und S/r liegen muss.[1] Wir haben gesetzt $\mu = \frac{1}{2}(1 + S/r)$.

Man ist also jetzt imstande, aus Gleichung (4) für gegebene S und r die zugehörigen $n_{\max.}$ zu berechnen. In Tab. 15 sind einige so berechnete $n_{\max.}$ für Wasser angegeben.[2] Auf die übrigen Angaben der Tabelle kommen wir im folgenden zurück.

Ist der Kern von mehreren Schichten Flüssigkeitsmolekülen umgeben, so nimmt die vergrösserte Oberflächenspannung rasch ab und kommt nach Hrn. Lenard schon bei etwa zweifacher Schichtdicke dem gewöhnlichen Werte nahe. Da nun die Grösse R_m der Gleichung (3) durch $S + 3r$ dargestellt wird, so wird der zugehörige Wert von n zwischen dem obengenannten Maximalwert und dem der normalen Oberflächenspannung entsprechenden Wert, $n = 1$, zu erwarten sein. Wo — kann nur spezielle Erfahrung für den betreffenden Fall zeigen. Solche Erfahrung liegt dadurch vor, dass neben Kondensationsversuchen auch Messungen der elektrischen Wanderungsgeschwindigkeiten ausgeführt sind. Hr. Lenard berechnet so mit Hilfe der von Hrn. Pzibram gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten[3] für $S = 7{,}1$ bzw. $7{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm, $n = 2{,}2$ bzw. $1{,}8$,[4] während die maximale Oberflächenspan-

[1] l. c. II. p. 7.

[2] Bezüglich der in Betracht kommenden Werte für r und λ' vgl. l. c. II, p. 6, Tab. 1. Da Gleichung (4) nur für $V > v$ gültig ist, sind die oberen Zahlenreihen in den Tabb. 15—19, welche der Annäherung an $V = v$ entsprechen, eingeklammert. Insofern der Kern in unseren Fällen aus der gleichen Substanz besteht wie die um ihn sich kondensierende Flüssigkeit, so wären nach »Probleme komplexer Moleküle», Teil II, p. 8 (Fall a) an Stelle der eingeklammerten Zahlen für $n_{\max.}$ und n kleinere Werte (bis unter 1) zu setzen; da aber in diesem Falle des Fehlens von komplexen, durch ihre Grösse ausgezeichneten Molekülen die benutzte Theorie der Kondensation überhaupt versagen muss (vgl. l. c. Teil III, p. 36 u. f., Teil II, p. 4—15), so ist die Hilfsgrösse R_0 am oberen Ende der Tabb. 15—19 nicht auswertbar, und es können daher die eingeklammerten Zahlen zu keinen Schlüssen verwertet werden.

[3] K. Przibram, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, p. 768. 1908.

[4] l. c. III, p. 50. Tab. V.

Tabelle 15.

Wasser.

Daten für das Flüssigkeitsmolekül (im Durchschnitt zu $2H_2O$ angenommen): $r = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm; $\lambda' = 0{,}96 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zu S gehörige Molekularformel	S 10^{-8} cm	$n_{max.}$	n	R_0 10^{-8} cm
$(2H_2O)$	2,4	(1)	(1)	(9,6)
	2,5	(4,0)	(1,3)	(7,5)
	2,7	7,6	1,70	5,9
	2,9	10,7	1,98	5,1
$3H_2O$	3,0	11,4	2,04	5,0
	3,1	12,1	2,12	4,9
	3,3	13,4	2,24	4,67
$4H_2O$	3,5	14,2	2,32	4,61
$5H_2O$	4,0	14,9	2,40	4,71
$6H_2O$	4,5	14,8	2,39	4,9
$7H_2O$	5,0	14,3	2,34	5,2
$8H_2O$	5,5	13,6	2,26	5,6
	6,0	12,8	2,19	6,0
	6,5	12,1	2,11	6,5
	7,0	11,3	2,04	7,0
	7,5	10,6	1,97	7,5
	8,0	9,9	1,90	8,0

nungsvergrösserung bei gleichem Kernradius S ca. 11 beträgt.[1] Nehmen wir an, dass die den anderen S-Werten zugehörigen Überschüsse über 1 der Oberflächenspannungsvergrösserung in gleichem Verhältnis zu verkleinern sind, so können nun diese Oberflächenspannung absolut für beliebige S-Werte gefunden werden. Eine solche Interpolation ist wohl erlaubt, da die n viel näher 1 liegen als dem Maximalwert.

[1] In Tab. 15 ist für $S = 1/2\,(7{,}1 + 7{,}4) = 7{,}25$
$n = 1/2\,(1{,}8 + 2{,}2) = 2{,}0$
angenommen.

Die auf diese Weise für Wasser erhaltenen Werte von n sind in Tab. 15 angegeben.

Da aber n von S abhängt und da das gesuchte S aus einer gewissen Übersättigung ohne Kenntnis von n nicht direkt zu berechnen ist, kann man nicht der Tab. 15 sofort entnehmen, welche n für die Auswertung der Versuche, die nur den Wert R_0 liefern (vgl. das Folgende) zu benutzen sind. Dies ist entweder durch sukzessive Approximation möglich oder auch in folgender einfacher Weise. Offenbar

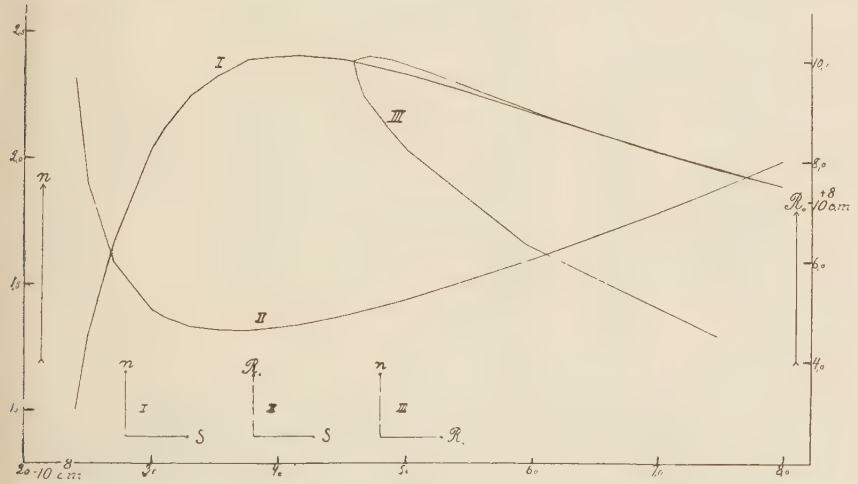

Fig. 16.

gelten für alle p'_m/p die Beziehungen [vgl. Gleichung (2) und (3)]:

$$R_m = \frac{2 n \alpha \sigma}{p s \log p'_m/p}, \tag{5}$$

$$R_m = n R_0 = S + 3r; \qquad R_0 = \frac{S + 3r}{n}, \tag{6}$$

in welchen R_0 eine mathematische Hilfsgrösse ist.[1]

[1] Dieses R_0 ist gleich demjenigen Radius, den man nach der Kelvinschen Gleichung (2) aus der Übersättigung berechnen würde.

Tabelle 16.

Äthylalkohol.

Daten für das Flüssigkeitsmolekül (im Durchschnitt zu 1,5 C_2H_6O angenommen): $r = 3{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm; $\lambda' = 1{,}30 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zu S gehörige Molekularformel	S 10^{-8} cm	$n_{max.}$	n	R_0 10^{-8} cm
	3,3	(1)	(1)	(13)
$2C_2H_6O$	4,0	6,0	1,37	10,1
	4,5	7,5	1,48	9,7
$3C_2H_6O$	5,0	8,1	1,53	9,7
	5,5	8,4	1,55	9,9
$4C_2H_6O$	6,0	8,3	1,54	10,3
	6,5	8,1	1,53	10,7
$5C_2H_6O$	7,0	7,8	1,51	11,2
$6C_2H_6O$	8,0	7,2	1,47	12,2
	9,0	6,6	1,42	13,3
	10,0	6,0	1,37	14,5
	11,0	5,4	1,33	15,7

Zu jedem zusammengehörigen Wertpaar von S und n ist nach Gleichung (6) ein gewisses zugehöriges R_0 berechenbar. Diese Werte sind in Tab. 15 eingetragen. R_0 ist aber auch aus der beobachteten Übersättigung p'_m/p nach Gleichung (2) zu berechnen, und auf diesem Wege ergibt sich ohne weiteres aus der Tabelle, eventuell mit Hilfe von Interpolation, der zugehörige, gesuchte Wert S des Kernradius. Den Inhalt der Tab. 15 geben die Kurven in Fig. 16 graphisch wieder.

Entsprechende Zusammenstellung für Äthylalkohol, Benzol, Methylalkohol und n-Propylalkohol finden sich in den Tabb. 16—19.

Für Äthylalkohol ist der erforderliche Wert von r den Lenardschen Angaben (l. c. II, p. 6, Tab. 1) entnommen. Der Wert von λ' ist aus der letzten Kolonne derselben Ta-

Tabelle 17.

Benzol.

Daten für das Flüssigkeitsmolekül (C_6H_6): $r = 3{,}3 \cdot 10^{-8}$; $\lambda' = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zu S gehörige Molekularformel	S 10^{-8} cm	$n_{max.}$	n	R_0 10^{-8} cm
(C_6H_6)	3,3	(1)	(1)	(13)
	3,5	(11,6)	(8,7)	(1,5)
	4,0	14,6	10,9	1,3
$2C_6H_6$	4,5	15,6	11,7	1,2
	5,0	15,8	11,8	1,3
$3C_6H_6$	6,0	14,9	11,2	1,4
$4C_6H_6$	7,0	13,4	10,1	1,7
	8,0	11,8	8,9	2,0
	9,0	10,3	7,7	2,4
	9,6	9,4	7,1	2,7
	10,0	8,9	6,7	3,0
	11,0	7,7	5,9	3,6

belle rückwärts berechnet und für das dem Kernradius 9,4 entsprechende n der Wert 1,4 der Lenardschen Tab. V (III, p. 50) benutzt.

Die r- und λ'-Werte für Benzol sind der Tab. I (l. c. II, p. 6) entnommen, während der Absolutwert von n ($n = 6{,}8$ für $S = 9{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm) nach der von Hrn. Lenard benutzten Methode aus der den Messungen von Hrn. Przibram abgeleiteten, korrigierten mittleren Wanderungsgeschwindigkeit 0,259 der Träger im Benzoldampf berechnet wurde.[1]

[1] K. Przibram, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, p. 678. 1908. Der oben benutzte Wert ist aus der von Hrn. Pzibram in seiner ersten Mitteilung gegebenen Wanderungsgeschwindigkeit mit Hilfe eines in seiner zweiten Mitteilung genannten Korrektionsfaktors, den er aus neuen Messungen an Wasser, Alkohol und anderen Dämpfen erhalten hatte, berechnet worden. Dabei wurde ein Mittelwert genommen aus den Werten für +- und — -Träger, da Hr. Przibram selbst bei seinen Expansionsversuchen mit Benzoldampf eine Trennung der beiden Trägersorten nicht wahrnehmen konnte.

Tabelle 18.

Methylalkohol.

Daten für das Flüssigkeitsmolekül (im Durchschnitt zu 1,5 CH_4O angenommen): $r = 2{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm; $\lambda' = 1{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zu S gehörige Molekularformel	S 10^{-8} cm	$n_{max.}$	n	R_0 10^{-8} cm
	2,9	(1)	(1)	(11,6)
	3,0	(2,55)	(1,24)	(9,43)
$2CH_4O$	3,5	7,47	1,99	6,13
	4,0	9,70	2,34	5,43
$3CH_4O$	4,5	10,58	2,47	5,34
	5,0	10,81	2,51	5,46
$4CH_4O$	5,5	10,68	2,49	5,70
$5CH_4O$	6,0	10,36	2,44	6,03
	7,0	9,50	2,31	6,58
	8,0	8,59	2,17	7,23
	8,2	8,41	2,14	7,89
	9,0	7,74	2,0	8,70

Für Methylalkohol sind die r- und λ'-Werte neuberechnet und zwar in der Weise, wie in Tab. I (l. c. II, p. 6) angezeigt ist. Der Wert von n ($n = 2{,}4$ für $S = 8{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm) ist wie oben für Benzol berechnet, wobei der benutzte Wert der Wanderungsgeschwindigkeit den korrigierten Messungen von Hrn. Przibram entnommen ist.

Auch für Propylalkohol sind die r- und λ'-Werte wie im vorigen Falle neuberechnet, wobei der Wert der Wanderungsgeschwindigkeit 0,221 benutzt wurde.

Es fällt in den erhaltenen Ergebnissen sofort auf, dass $R_0 = F(n)$ oder $= f(S)$ ein Minimum hat, und dass es für ein gewisses R_0 oder p'_m/p zwei zugehörige S-Werte gibt. Es gibt also zwei Kerngrössen, die für eine gewisse Übersättigung zu voller Kondensation führen. Dieses Verhalten, das die Folge der besonderen Variation des n bzw. $n\alpha$ mit S ist, ist der neuen Lenardschen Theorie speziell eigen und

Tabelle 19.

n-Propylalkohol.

Daten für das Flüssigkeitsmolekül (im Durchschnitt zu 1,5 C_3H_8O angenommen): $r = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm; $\lambda' = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zu S gehörige Molekularformel	S 10^{-8} cm	$n_{max.}$	n	R_0 10^{-8} cm
	3,5	(1)	(1)	(14)
	4,0	(1,91)		
$2C_3H_8O$	4,5	2,45	1,19	12,6
	5,0	2,67	1,37	11,3
$3C_3H_8O$	6,0	2,89	1,55	10,6
$4C_3H_8O$	7,0	2,87	1,51	11,6
	8,0	2,80	1,47	12,6
	9,0	2,73	1,41	13,8
	10,0	2,69	1,38	14,8
	12,0	2,69	1,38	16,3
	14,0	2,67	1,37	18,0

der bisher üblich gewesenen Auffassung der Kondensationserscheinungen fremd.

Wir gehen auf diese Verhältnisse unter Benutzung von Fig. 15 näher ein. Die ausgezogene Exponentialkurve repräsentiert die Gleichung von W. Thomson. Die punktierten Kurven dagegen geben den Verlauf nach Hrn. Lenards Gleichung wieder, und zwar für verschiedene S-Werte. Für grössere Tropfenradien R fallen die beiden Kurven beinahe zusammen, denn es ist nahe $n = 1$, was auch aus Gleichung (4) berechnet werden kann, und der negative Summand bleibt ohne grossen Einfluss. Wenn R aber kleiner wird, macht sich bald n geltend, und die punktierte Kurve hebt sich über die Exponentialkurve, und zwar betragen die Ordinaten der Maxima der Einzelkurven, deren Höhen allein für die volle Kondensation massgebend sind $[p'_m/p]^n$ gegen p'_m/p nach Glei-

chung (2). Jetzt verhält es sich so, dass für ein gewisses p'_m/p oder, was dasselbe ist, für ein gewisses R_0 zwei n-Werte in Betracht kommen, was aus der Tab. 15 oder Fig. 16 ersichtlich ist. Dies bedeutet, wie man in der Fig. 15 sehen kann, dass zwei Maxima von derselben p'/p-Linie gleichzeitig tangiert werden, oder dass zwei verschiedene Kerngrössen dieselbe Kondensationsspannung haben. Diese Maximapaare rücken mit wachsendem n einander näher und fallen schliesslich zusammen. Dies geschieht offenbar dort, wo n ein Maximum oder richtiger, wo R_0 ein Minimum hat.

Es gibt also, sobald n wesentlich über 1 liegt, im allgemeinen für jedes p'_m/p oder R_0 zwei S-Werte, so dass bei den Kondensationsversuchen eine Zweideutigkeit über die tatsächliche Grösse der jeweils vorliegenden Kerne besteht.[1]

[1] Hierbei wird für die Auswertung der Expansionsversuche die Frage nach der Beständigkeit dieser Kerne während einer Expansion bedeutungsvoll. Wir nehmen durchweg an, dass die Kerne während des Kondensationsvorganges keine Grössenänderung erleiden, dass sie also weder zerfallen noch kondensierte Dampfmoleküle so anlagern, dass dieselben die dem Flüssigkeitszustande entsprechende freie Beweglichkeit verlieren. Es ist diese einfachste Annahme der Unveränderlichkeit der Kerne bei der kurzen Zeitdauer des Expansionsvorganges (ca. $^1/_{100}$ Sek.) wohl auch sehr wahrscheinlich; es sprechen für sie ausserdem Gründe, welche aus der hier anzufügenden Betrachtung der gegenteiligen Fälle hervorgehen. Würde der Kern während des Kondensationsvorganges seine Stabilität verlieren und im Tropfen zerfliessen, so wäre sofort eine kleinere Oberflächenspannung zu erwarten. Es würde daher der volle $p'm/p$-Wert des Maximums nicht erreicht und Kondensation träte schon für kleinere Übersättigungen als die berechneten ein. Alle Ordinaten der Maximalpunkte der Einzelkurven würden deshalb kleiner ausfallen, und die Maxima müssten sämtlich unterhalb der Exponentialkurve liegen. Dieser Fall ist wegen der ursprünglich grossen Oberflächenspannung, deren Druck gegen den Zerfall wirken muss, unwahrscheinlich. Im anderen Falle, dass der ursprüngliche Kern durch die beginnende Kondensation sich in einen grösseren Kern verwandelte, würde die Kondensationserscheinung durch Annahme eines kontinuierlichen Überganges der einzelnen S-Kurven (von kleineren zu grösseren S fortschreitend) darzustellen sein, und es wäre eine Folgerung über S aus den Versuchen gar nicht möglich. Da in diesem Falle aber auch die Kondensation in allen vorkommenden Kernen bereits bei sehr geringfügigen Übersättigungen (wegen des Hinausrückens der S-Kurven nach grösseren R-Werten) statthaben müsste, was den Versuchsresultaten gänzlich widerspricht, so erscheint dieser Fall ausgeschlossen.

Infolgedessen werden also bei einer gewissen, nicht zu hohen Übersättigung immer diejenigen Kerngrössen — falls sie vorhanden sind — gleichzeitig zu beobachtbarer Kondensation führen, deren R_0-Werte beiderseits des Minimums von R_0 liegen und gleich gross sind. Andererseits erkennt man, dass man bei herabgesetzter Erhöhung der Übersättigungen zu dem Punkt kommt, welcher dem Minimumwert von R_0 entspricht, und dass dann sämtliche überhaupt vorhandenen Kerne aller möglichen Grössen abgefangen sein müssen, so dass höhere Übersättigungen keinerlei Zunahme der Kondensation mehr ergeben können. Es muss also bei allen Expansionsversuchen, auch wenn sehr geringe Kerngrössen vertreten sind, eine solche nach der Theorie vorausberechenbare Übersättigung auftreten, die zum Abfangen aller vorhandenen Kerne führt.[1]

Umgekehrt können wir die Aussagen der Expansionsversuche zu einer Prüfung dieser bemerkenswerten Folgerung der Theorie benutzen. Man erkennt, dass in diesem Falle der Ausfall der Versuche bei höheren Übersättigungen nicht etwa durch die Gegenwart entsprechend kleiner Kerne, sondern lediglich durch den Gang von n bestimmt ist. Im Hinblick auf diese Möglichkeit der Prüfung der Theorie haben wir den massgebenden Faktoren in unseren Versuchen, wie bereits früher hervorgehoben, besondere Beachtung geschenkt.

Vergleichen wir zunächst die theoretische Forderung einer zur Kondensation auf sämtlichen Kernen aller möglichen Grössen genügenden maximalen Übersättigung mit dem Ergebnis unserer Beobachtungen, so zeigt sich, dass dieses tatsächlich in der asymptotischen Annäherung der beobachteten Kernzahl an einen Grenzwert dieser Forderung gerecht wird. Die Grösse der für das Auftreten dieses Grenzwertes erforderlichen Übersättigung hängt lediglich ab von der Natur der benutzten Flüssigkeit. Ihr Absolutwert führt ausserdem mit guter Übereinstimmung zu denjenigen Werten von R_0, die in unseren mitgeteilten, auf Grund von Gleichung (4) berechneten Tabellen als Minimalwerte sich finden. Dieselben

[1] Dieses Ergebnis ist keiner der bisherigen Kondensationstheorien eigen, entspricht aber nach unseren Versuchen der Wirklichkeit.

ergeben sich aus den Expansionskurven für Wasser zu $R_0 =$ ca. 4,8, für Äthylalkohol $R_0 =$ ca. 9,8, für Benzol zu $R_0 = 1{,}20$, für Methylalkohol zu $R_0 =$ ca. 5,4 und für Propylalkohol zu $R_0 =$ ca. $10{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm, während die berechneten Werte 4,6 bzw. 9,7, 1,2, 5,3, $10{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm sind.

2. Spezielle Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die Gesamtzahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Kerne, welche nach dem Vorgehenden tatsächlich ermittelbar ist, ohne dass eine Beschränkung wegen zu geringer Grösse der Kerne eintreten könnte, gewinnt ein um so höheres Interesse, als die Kerne als komplexe Moleküle der Flüssigkeit selbst sich zeigten, indem ihre Grösse und Zahl nur von der Wahl der Flüssigkeit abhängig gefunden wurde. Betrachten wir zunächst *die unelektrischen Kerne*, d. h. denjenigen Zustand des Dampfes, welcher ohne Beeinflussung durch irgendwelche Strahlung oder andere trägerbildenden Prozesse statthat, so ist demnach mit der Zahl der Kerne die Zahl der komplexen (polymeren) Dampfmoleküle bestimmt, welche normalweise in Kubikzentimeter des gesättigten Dampfes der betreffenden Flüssigkeit stets vorhanden sind, eine Zahl, die offenbar charakteristisch sein muss für den betreffenden Dampf bei der betreffenden Temperatur (ca. 18° C.).

Diese Zahlen fanden sich für Wasserdampf zu 10^5 pro Kubikzentimeter oder $1{,}9 \cdot 10^{-11}$ Proz. der Gesamtzahl der Dampfmoleküle, für *Äthylalkohol* zu $3{,}4 \cdot 10^5$ pro Kubikzentimeter oder $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Proz., für *Benzol* zu $1{,}9 \cdot 10^5$ pro Kubikzentimeter oder $0{,}8 \cdot 10^{-11}$ Proz., für *Methylalkohol* zu $1{,}6 \cdot 10^5$ pro Kubikzentimeter oder $0{,}6 \cdot 10^{-11}$ Proz. und für *n-Propylalkohol* zu $3{,}6 \cdot 10^5$ pro Kubikzentimeter oder $8{,}5 \cdot 10^{-11}$ Proz.

Was nun *die Grössen dieser komplexen Moleküle* betrifft, so ergeben sich die Radien nach der benutzten Kondensationstheorie in absolutem Längenmass. Bei den numerischen Angaben, welche wir hier noch im folgenden machen, ist stets zu bedenken, dass einerseits die Theorie an sich nur eine erste Annäherung bietet und andererseits, dass die in die

Gleichungen eingehenden Konstanten (z. B. Molekülradien) ebenfalls nur in Annäherung bekannt sind. Spätere Verfeinerung der Theorie oder verbesserte Kenntnis der Konstanten würde es erlauben, verbesserte Angaben über die Radien der komplexen Moleküle der untersuchten Dämpfe aus dem mitgeteilten Beobachtungsmaterial herzuleiten. Dasselbe gilt auch für die Angaben der Molekularformeln, welche aus den Radien unmittelbar folgen, sobald genügende Angaben für die Radien der verschiedenen in Betracht kommenden polymerisierten Moleküle vorhanden sind. Letzteres ist bisher nur ziemlich unsicher der Fall;[1] wir geben daher die Molekularformeln nur der besseren Anschaulichkeit halber und zu ungefährem Anhalt über die Zusammensetzung der gefundenen Kerne an.

Die ganz überwiegende Mehrzahl der komplexen Moleküle zeigte sich auf ein ziemlich enges Grössenbereich beschränkt, da unsere Kurven auf einem relativ kleinen Expansionsbereich (Bereich von R_0) rasch ansteigen. Hierdurch wird die Wirkung der erwähnten Zweideutigkeit eingeschränkt.

Man findet nach den Tabellen und Kurven (z. B. für Wasser Figg. 4—6 u. 16) in vorigem und diesem Abschnitt mit Hilfe der Tab. 15, dass bei *Wasser* etwa die Hälfte der komplexen Moleküle (entsprechend R_0 von ca. 5,7 bis zu 5,3, also rund 5,5) von der Grösse ca. $S = 2{,}8$ oder auch $5{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm ist (3 H_2O oder auch 7—8 H_2O entsprechend), während die andere Hälfte (entsprechend R_0 von 5,3 bis zum Minimum 4,8, also rund 5,0) S-Werte von etwa 2,8 oder auch $4{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm mit geringer Beteiligung zwischenliegender Werte liefert (ebenfalls 3 H_2O oder auch 6—7 H_2O und geringen Mengen zwischenliegender Grössen zugehörend).

Für *Äthylalkohol* sind die entsprechenden Grössen für die eine Hälfte ($R_0 = 12{,}5—11{,}5$) $S = 3{,}5$ oder auch $7{,}5 - 8 \cdot 10^{-8}$

[1] Die hier benutzten Annahmen sind am linken Rande der Tabb. 15—19 verzeichnet; sie kommen einem Anwachsen des Radius S auf das 1,5-fache bei Verdoppelung der Molekulargrösse gleich, was den von Hrn. Lenard für bestimmte Fälle (Atomzahlen 2 und 4 im Molekül) berechneten Daten entspricht (vgl. Ann. d. Phys. **41**, p. 97 u. 98. 1913) und das Beste durch die bisherige Kenntnis gegebene schien.

cm ($2\,C_2H_6O$ oder auch $5-6\,C_2H_6O$); für die andere Hälfte ($R_0 = 11{,}5-9{,}9$) $S = 4$ oder auch $6 \cdot 10^{-8}$ cm und Zwischenliegendes in geringer Menge (wieder $2\,C_2H_6O$ oder auch $5\,C_2H_6O$ und geringe Mengen von Zwischengrössen).

Bei *Benzol* sind die komplexen Moleküle sehr einheitlich, und zwar alle von der Grösse $S = 4{,}5-5 \cdot 10^{-8}$ cm ($2\,C_6H_6$ entsprechend).

Bei *Methylalkohol* ist die eine Hälfte ($R_0 =$ ca. 6,6 bis zu 6,0) von der Grösse ca. $S = 6{,}5$ oder auch $3{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm ($2\,CH_4O$ oder auch $5-6\,CH_4O$, vgl. Äthylalkohol); die andere Hälfte ($R_0 = 6{,}0-5{,}4$) von der Grösse ca. $S = 5{,}5$ oder auch $3{,}5-4 \cdot 10^{-8}$ cm (wieder $2\,CH_4O$ oder auch $4\,CH_4O$).

Bei *Propylalkohol* ist die eine Hälfte ($R_0 =$ ca. $16{,}0-13{,}0$) von der Grösse $S = 9-11 \cdot 10^{-8}$ cm ($5\,C_3H_8O$ oder mehr?) oder auch ca. $S = 4{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm ($2\,C_3H_8O$); die andere Hälfte ($R_0 = 13{,}0-10{,}0$) von der Grösse $S = 6-8 \cdot 10^{-8}$ cm (3 und 4 C_3H_8O) oder auch ca. $S = 5 \cdot 10^{-8}$ cm (wieder $2\,C_3H_8O$).

Man hat nach diesen Resultaten den Eindruck, dass die soeben betrachtete *grosse Zahl der unelektrischen Kerne* bei allen Flüssigkeiten *hauptsächlich aus kleinen Komplexen von 2—3 normalen Dampfmolekülen besteht*, mit Beimischung nur weniger grösserer Komplexe, die wir sogleich gesondert betrachten werden; die andere Möglichkeit, welche bei Wasser und den Alkoholen offen scheint, dass die Hauptmenge aus grossen, 4—8 bzw. 3—6-fachen Molekülen bestehe, beim Fehlen aller kleineren Komplexe, ist wohl als unwahrscheinlich zu bezeichnen.

Eine geringe Zahl von unelektrischen Kernen ist ohne Zweifel erheblich grösser, wie aus den Kurven II, Fig. 5 und Tabb. 5 und 15 für Wasser, Fig. 10 a und Tab. 16 für Äthylalkohol Fig. 13 und Tab. 18 für Methylalkohol und Fig. 14 und Tab. 19 für Propylalkohol hervorgeht; diese Kerne werden schon bei relativ geringen Übersättigungen gefangen, was den bisherigen Beobachtern entgangen ist, die alle diese Kerne für elektrisch (»Ionen«) hielten. Es sind bei Wasserdampf ca. 1000 solcher Kerne im Kubikzentimeter vorhanden (d. i. rund 1 Proz. der Gesamtzahl der unelektrischen Kerne), die nur ca. 7,5-facher Übersättigung bedürfen und Radien von ca.

$6 \cdot 10^{-8}$ cm haben ($R_0 = 5{,}7$—6), bei Äthyl-, Methyl- und Propylalkoholdampf etwa ebenso viele im Kubikzentimeter mit Radien von 8—$9 \cdot 10^{-8}$ cm ($R_0 = 12{,}5$—13), bzw. $7 \cdot 10^{-8}$ cm ($R_0 = 6{,}8$—$6{,}5$) bzw. ca. 10—$12 \cdot 10^{-8}$ ($R_0 = 16{,}0$—$15{,}0$). Diese relativ gering vertretenen Kerngrössen entsprechen Komplexen von mehr als $8\,H_2O$ bzw. $6\,C_2H_6O$, bzw. $6\,CH_2O$, bzw. $5\,C_3H_8O$.[1]

Die grössten unelektrischen Kerne, welche ebenfalls den bisherigen Beobachtungen entgangen sind, bedürfen bei Wasserdampf nur ca. 5,3—7-facher, bei Äthylalkoholdampf ca. 2,07—2,3-facher und bei Methylalkoholdampf ca. 2,9—3,2-facher Übersättigung; sie haben demnach Radien zwischen $S = 6$ und $7 \cdot 10^{-8}$ cm bei Wasser ($R_0 = 6$—7, vgl. Fig. 5, II) bzw. $S = 8$—$9 \cdot 10^{-8}$ cm bei Äthylalkohol ($R_0 = 13$—14,2, vgl. Fig. 10 a) bzw. $S = 7$—$8 \cdot 10^{-8}$ cm ($R_0 = 6{,}8$—$7{,}4$; vgl. Fig. 13) bei Methylalkohol bzw. $S = 12$—$13 \cdot 10^{-8}$ cm ($R_0 = 16{,}4$—17; vgl. Fig. 14) bei Propylalkohol. Die Zahl dieser Kerne ist gering; sie beträgt bei Wasserdampf ca. 100 im Kubikzentimeter oder 0,1 Proz. der Gesamtzahl der ungeladenen Kerne (10 Proz. der geladenen).

Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesen in sehr geringer Zahl auftretenden relativ grossen Kernen um Komplexe handelt, die ihrer Natur nach von der benutzten Flüssigkeit verschieden sind; sie dürfen als Reaktionsprodukte fremder Begleitsubstanzen im Dampfraum gelten, hervorgebracht durch die stets vorhandene Strahlung. Hierfür spricht zunächst der Vergleich der in Luft und Wasserstoff sowohl bei Wasser als bei Äthylalkohol aufgenommenen Feldkurven untereinander (Figg. 5 und 8 a, 10 a und 11). Bei beiden Flüssigkeiten ist nicht nur die Grenze für das Auftreten von Kondensation bei Wasserstoff nach kleineren R_0-Werten verschoben gegen-

[1] Die andere Möglichkeit, dass die Radienwerte am oberen Ende der Tabb. 15—19 zu suchen seien, wo die Theorie versagen würde (vgl. die betreffende Fussnote weiter oben), erscheint ausgeschlossen. Denn die Kerne würden in diesem Falle noch kleiner sein müssen als die vorbetrachteten, d. h. sie wären einfache Moleküle; diese kommen aber nicht in Betracht, da sie, wenn sie überhaupt kondensierend wirkten, es auch mit ihrer vollen grossen Zahl tun müssten.

über Luft, sondern es sind auch in Wasserstoff erheblich weniger der hierher gehörigen Kerne nachweisbar, was bei der Abwesenheit bzw. beim nur spurenweisen Vorhandensein von O_3 oder H_2O_2 lieferndem O_2 im Wasserstoffgas ganz der Annahme von Reaktionsprodukten entspricht. Ausserdem zeigen die Beobachtungen mit künstlicher Bestrahlung des Dampfraumes, wie früher (A, II a) hervorgehoben (vgl. insbesondere Fig. 6), ein erhebliches Hinausrücken der Expansionsgrenze mit stärkerer Bestrahlung und das Auftreten einer gesteigerten Anzahl von Kernen in diesem äussersten Bereich. Zwar ist der überwiegende Teil der Kerne hierbei gleichzeitig elektrisch geladen und infolgendedessen in starken Feldern entfernbar; es bleibt aber immerhin noch ein erheblicher Teil unelektrischer grösserer Kerne übrig, so dass damit nahegelegt wird, auch den relativ sehr geringfügigen Betrag grösserer unelektrischer Komplexe im Falle der spontanen Kernbildung der Wirkung der sehr viel weniger intensiven durchdringenden Erdstrahlung auf unvermeidliche Spuren fremder Dämpfe im Versuchsraum zuzuschreiben. Dass die besonderen Reinversuche keine deutliche Änderung der Erscheinung in diesem Gebiete gezeigt haben, ist bei der Geringfügigkeit der Zahl dieser Komplexe (nur 0,1 Proz. der Gesamtzahl) verständlich. (Vgl. hierzu auch die früheren Bemerkungen A, I, 2 b.)

Die elektrisch geladenen Kerne (*Träger*) zeigten sich wesentlich grösser als die Hauptmenge der ungeladenen komplexen Moleküle und auch, besonders bei den Alkoholen, noch etwas grösser als die zuletzt betrachteten grössten unelektrischen Kerne.[1] Es entspricht dies dem über Elektrizitätsträger bereits Bekannten und ist durch das Hinzukommen der elektrischen Kräfte der freien Ladung bei ihrem Aufbau verständlich,[2] auch wenn sie, wie wir nachwiesen, nur aus den Molekülen des Dampfes selbst aufgebaut sind. Um diese Kerne näher zu betrachten, muss der Kurvenverlauf in diesem Gebiet in grösserem Massstabe näher untersucht werden.

[1] Die Grössenverteilung ist aus den Fig. 17 bzw. 18 aus R_0 mit Hilfe der Tabb. 15 bzw. 16 zu entnehmen.

[2] Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. **41**, p. 87. 1913.

Wir betrachten hier nur die Grössenverteilung der durch die Erdstrahlung gebildeten Träger, während wir bezüglich der künstlichen Bestrahlung auf die früheren Bemerkungen (vgl. A, II a) verweisen. Der Einblick wird wesentlich erleichtert, wenn die beobachteten Kurven, deren Ordinaten jeweils einen Summeneffekt darstellen, differenziert werden. Die Differenzierung hat sich hierbei auf diejenigen Kurven zu erstrecken, welche durch Subtraktion der mit und ohne Feld beobachteten Kurven erhalten werden.

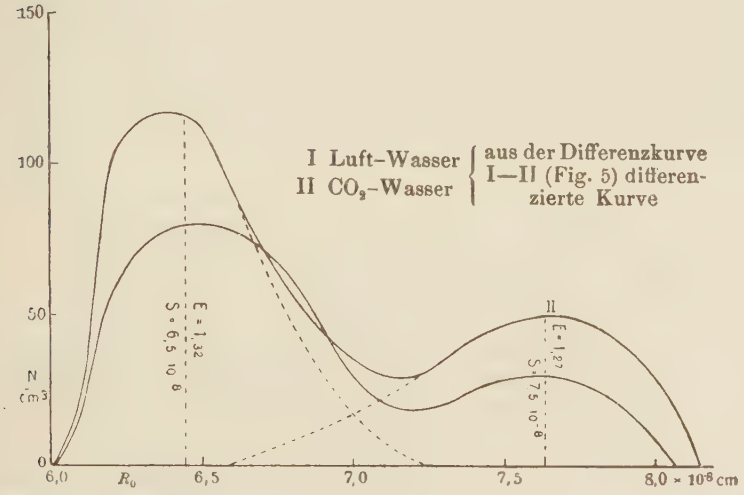

Fig. 17.

Wir geben die so konstruierte Mengenverteilung der Erdstrahlungsträger als Funktion von R_0 durch die Kurven in Figg. 17 bzw. 18 für Wasser mit Luft und Kohlensäure, und Äthylalkohol mit Luft wieder. Es macht sich überall eine deutliche Zweiteilung der Verteilungskurven geltend, worin wir die getrennte Wiedergabe der Elektrizitätsträger der beiden Vorzeichen erblicken. Die Höhe der Maxima erscheint für die beiden Trägersorten verschieden gross; doch ist hieraus nicht etwa auf verschiedene Anzahl, sondern vielmehr auf eine verschiedene Grössenverteilung zu schliessen. Es ist zu

folgern, dass die Träger des einen Vorzeichens sich auf ein breiteres Grössenintervall erstrecken als diejenigen des anderen.

Was die Lage der Maxima betrifft, so stimmt diese im Falle des Wasserdampfes in Luft sehr nahe mit den Angaben des Hrn. Wilson[1] überein, nach welchen den negativen bzw. positiven Trägern eine Expansion von 1,25 bis 1,28 bzw. 1,31 bis 1,34 zugehört, während nach unserer eingehenden und sorgfältigen Ermittelung die entsprechenden Werte 1,27 bzw. 1,32 für die Lagen der Maxima betragen. Wir erblicken in dieser scharfen Trennung der Trägergrössen, selbst in dem gegenwärtigen Fall ihrer relativ geringen nur der Erdstrahlung entstammenden Anzahl, eine gute Bestätigung der Exaktheit unserer Versuchsweise.

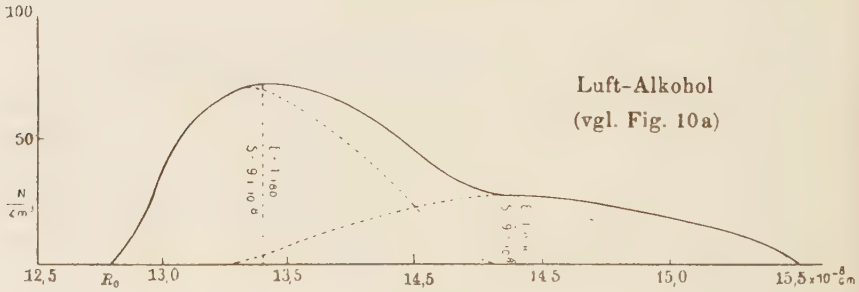

Fig. 18.

Der Vergleich der Träger in Wasserdampf mit Kohlensäure und mit Luft zeigt eine befriedigende Übereinstimmung der Lage der Maxima, während die sich entsprechenden Flächengrössen, d. h. die Anzahl jeweils auftretender Träger, etwa im Verhältnis 1,3 : 1 steht, wie aus dem Vergleich der Gasdichte, welche für die Wirkung der Erdstrahlung massgebend ist, nahe zu erwarten war.

Für die Träger des Äthylalkohols entspricht die Lage der Maxima nach unseren Versuchen den Expansionen 1,158 bzw. 1,180, während Hr. Przibram merklich höhere Werte angibt, wofür wir bereits oben in seiner nicht völlig einwandsfreien Versuchsanordnung einen Grund gefunden haben.

[1] C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Lond. A. **193**, p. 294. 1900.

Zusammenfassung.

Die in verschiedenen Dampf—Gasgemischen (Luft, Kohlensäure und Wasserstoff mit Wasser, Äthylalkohol, Benzol, Methylalkohol und n-Propylalkohol) vorhandenen Kondensationskerne sind durch Expansionsversuche eingehend untersucht und auf Grund der neuen Lenardschen Kondensationstheorie in ihrer Grössenverteilung und Natur näher festgestellt worden. Die Versuche nehmen besondere Rücksicht auf Fehlerquellen, was, wie sich zeigte, bei vielen bisherigen Arbeiten nicht genügend der Fall war. Es war dabei möglich, die meisten Widersprüche aufzuklären, welche infolgedessen in der Literatur über den Gegenstand vorhanden sind. Auch ist hier zum ersten Male eine gründliche Trennung der elektrischen von den unelektrischen Kernen durchgeführt worden.

Als spezielle Ergebnisse heben wir folgendes hervor:

I. a) Die Bildung *unelektrischer Kerne* ist — der Grösse und der Menge der Kerne nach — eine Funktion des Dampfes; das vorhandene Gas ist von keinem wesentlichen Einfluss.

b) Auch die für gewöhnlich unvermeidlichen spurenweisen Verunreinigungen durch fremde Dämpfe und Gase haben keinen nachweisbaren Einfluss auf die Kondensationsvorgänge, wenn chemische Reaktionen, wie bei Mitwirkung von Licht oder anderen Strahlungen, ausgeschlossen sind.

c) Die Kerne bestehen demnach, mindestens ganz vorwiegend, aus Molekülen des Dampfes; sie sind komplexe (polymerisierte) Dampfmoleküle, deren stetes Vorhandensein im Dampf hiermit nachgewiesen ist.

d) Ein ganz geringer Bruchteil der unelektrischen Kerne (0,1 Proz. der Gesamtzahl bei Wasserdampf in Luft) ist als chemisches Reaktionsprodukt der stets vorhandenen durchdringenden Erdstrahlung (etwa H_2O_2 oder O_3 mit geringen Dampfspuren) anzusehen.

e) Ausser den unelektrischen Kernen sind stets auch *elektrisch geladene Kerne* (Träger) beiderlei Zeichens vorhanden, als deren Ursprung die durchdringende Strahlung der Erde

bzw. der Atmosphäre bereits bekannt ist. Auch diese Kerne, deren Zahl bei Wasserdampf ca. 10 mal so gross ist als die der unter d) genannten unelektrischen Kerne, bestehen — ganz überwiegend jedenfalls — aus Molekülen des Dampfes.

II. Die Grössenmessungen der Kerne ergaben folgendes:

a) Alle vorhandenen Kerne zeigen eine je nach der Natur der Flüssigkeit verschiedene, kontinuierliche Grössenverteilung. Bestimmte scharf begrenzte Expansionsstufen sind nicht vorhanden, so dass die älteren Angaben einer »Tröpfchen«- bzw. »Nebelgrenze« nicht streng zulässig sind. Die Diskontinuitäten, welche nach der Erkenntnis vom Aufbau der Kerne aus Dampfmolekülen wegen der Ganzzahligkeit dieser Moleküle etwa zu erwarten wären, können nicht zum Vorschein kommen.

b) Die grössten stets vorhandenen Kondensationskerne sind die Elektrizitätsträger, die unter Einwirkung der durchdringenden Strahlung am Beobachtungsort erzeugt werden und deren Menge natürlich — im Gegensatz zu der der unelektrischen Kerne — von der Natur des vorhandenen Dampfes *und* Gases abhängen muss (Dichte des Gesamtmediums), wie dies stets bei Trägerbildung durch Strahlungen der Fall ist. Für Luft fand sich in unserem Falle eine Gleichgewichtsmenge von ca. 900 Trägern beider Zeichen zusammen pro Kubikzentimeter, was einer Erzeugung von ca. $0{,}4$ Trägern pro Kubikzentimeter und Sekunde entsprechen würde, wenn man den Rekombinationskoeffizienten $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ $cm^3\,sec^{-1}$ annimmt. In Kohlensäure und Wasserstoff findet sich die Zahl der geladenen Kerne in dem durch die bekannten Leitfähigkeitsversuche für die spontanen Elektrizitätsträger festgestellten Masse verändert, was als besondere Bestätigung der Richtigkeit unserer Trennung von geladenen und ungeladenen Kernen dienen kann.

c) Neben diesen grössten, geladenen Kernen wird stets — im Gegensatz zu der bisherigen Annahme — eine geringe Anzahl grosser *unelektrischer* Kerne gefunden, welche schon bei ca. 5-facher Übersättigung anfangen, kondensierend zu wirken. Es sind dies die bereits oben unter I, d aufgezählten Produkte der Erdstrahlung.

d) Die weit überwiegende Mehrzahl der unelektrischen Kondensationskerne ist von geringerer Grösse. Sie bestehen der Hauptmenge nach aus Komplexen einiger weniger (2 oder 3) normaler Dampfmoleküle; ein wahrscheinlich nur geringer Prozentsatz derselben ist (bei Wasserdampf und den Dämpfen der untersuchten Alkohole) stärker polymerisiert. Ihre Anzahl ist für jeden Dampf bei bestimmter Temperatur fest bestimmbar. Sie beträgt bei Wasser ca. $2{,}0 \cdot 10^{-11}$ Proz., bei Äthylalkohol ca. $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Proz., bei Benzol ca. $0{,}8 \cdot 10^{-11}$ Proz., bei Methylalkohol ca. $0{,}6 \cdot 10^{-11}$ Proz. und bei n-Propylalkohol ca. $8{,}5 \cdot 10^{-11}$ Proz. der vorhandenen Dampfmolekülzahl, ist also bei gewöhnlicher Temperatur prozentisch sehr gering, absolut jedoch ziemlich gross, nämlich 110 000 bzw. 340 000, 190 000, 160 000 und 360 000 im Kubikzentimeter.

Für die untersuchten Alkohole steigt sowohl die absolute als die prozentische Anzahl mit zunehmendem Molekülargewicht.

Diese unelektrischen komplexen Moleküle sind als stets im Dampf vorhanden anzunehmen, und sie wären beim Fehlen der durchdringenden Erdstrahlung und anderer äusserer Einflüsse für sich allein ausser den normalen Molekülen in ihm vorhanden; sie sind demnach jeweils für den betreffenden Dampf charakteristisch. Diese Polymerisierung war beim Dampfzustande bisher überhaupt noch nicht untersucht; man sieht, dass die hier benutzte Methode für die Dämpfe dasselbe leistet, wie Hrn. Eötvös' Oberflächenspannungstheorie für die Flüssigkeiten.

e) Bei Hinzufügung von β- bzw. γ-Strahlen (von Ra-Präparaten) zur Erdstrahlung werden — in Analogie mit ultraviolettem Licht — noch grössere Nebelkerne gebildet als die unter I, d und II, c erwähnten. Ihre Zahl und Grösse wächst mit der Intensität der Strahlen. Dass dabei auch die Zahl der geladenen Kerne (Träger) wächst, ist selbstverständlich.

III. Die Anwendung der hier durchweg zugrundegelegten Lenardschen Theorie auf unsere Beobachtungen ergibt in allen in Betracht gezogenen Punkten sehr befriedigende Übereinstimmungen. Im besonderen sei erwähnt, dass aus dieser

Theorie — ganz im Gegensatz zu den bisherigen Theorien (W. Thomson und J. J. Thomson) — für jeden Dampf eine gewisse maximale Übersättigung voraus berechenbar ist, die alle vorhandenen Kerne abfängt, welcher Grösse sie auch seien, und dass unsere Beobachtungen dem auch ganz entsprochen haben. Auch die gemessene numerische Grösse dieser Expansionsgrenze ist in guter Übereinstimmung mit den Folgerungen der Theorie.

Die vorstehende Arbeit[1] — ausser den Versuchen mit Methylalkohol und Propylalkohol — wurde im Physikalisch-Radiologischen Institut der Universität Heidelberg auf Anregung von Hrn. Geheimrat P. Lenard ausgeführt. Ich bin ihm und Hrn. Prof. A. Becker für liebenswürdiges Entgegenkommen und erwiesenes Interesse zu herzlichem Dank verpflichtet. Die Versuche und der Hauptteil der theoretischen Bearbeitung waren schon im Sommer 1915 abgeschlossen.

Die Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität zu Upsala im Herbst 1917 fortgesetzt. Der Prefekt des Instituts, Hr. Prof. G. Granqvist ist mir mit grossem Wohlwollen und ausserordentlicher Liebenswürdigkeit entgegenkommen, wofür ich ihm am herzlichsten danke.

[1] Ein grösserer Teil davon ist schon früher veröffentlicht (L. Andrén, Ann. d. Phys. *52*. 1917).